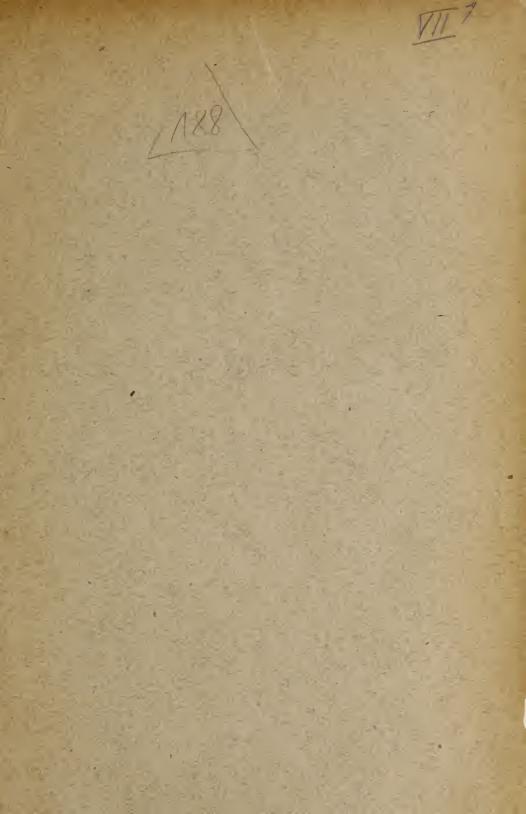
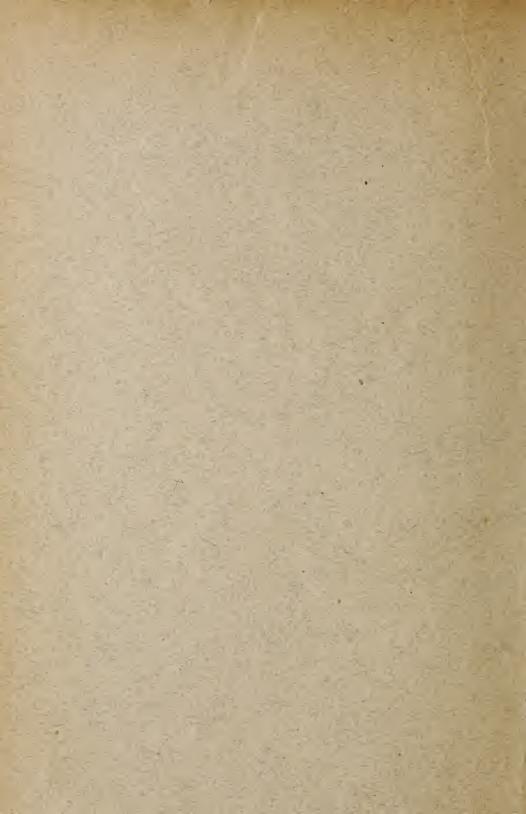


HAROLT THE METHEY BAIGLY OURS UNTERTY PROVO, UTAH





Die

# Bunten Druckfarben.

Von

#### Eduard Valenta,

k. k. Regierungsrat, Sektionsvorstand und Professor an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.

Mit 48 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1914. Digitized by the Internet Archive in 2016

## Vorwort.

Ein Buch, welches sich speziell mit den für die Druckgewerbe so wichtigen bunten Druckfarben beschäftigt, dürfte den Fachkreisen erwünscht sein und einem wirklichen Bedürfnisse gerecht werden. Dies war einer der leitenden Gedanken, welche mich bewogen haben, die bunten Druckfarben in einem eigenen, dritten Bande der "Rohstoffe" zu besprechen.

Von der Ansicht ausgehend, daß es für den Graphiker eine Notwendigkeit sei, die von ihm verwendeten Materialien zur Bildherstellung nicht nur dem Namen und dem Aussehen nach, sondern wirklich zu kennen, habe ich in diesem Bande bei Besprechung der verschiedenen Farbmaterialien insbesonders jenen Eigenschaften, welche für die Verwendung der Farben zu bestimmten graphischen Zwecken so wichtig sind, wie z. B. Licht-, Öl-, Sprit- und Wasserechtheit, Druckfähigkeit, Deckkraft und anderes mehr, besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Ferner erstreckt sich die Besprechung der in diesem Bande enthaltenen Farbmaterialien nicht nur auf deren Eigenschaften, Darstellungen, Verunreinigungen usw., sondern es werden überdies auch praktisch erprobte Untersuchungsmethoden angegeben. In letzterer Beziehung wurden einerseits die Bedürfnisse des Praktikers, der in den meisten Fällen auf dem Gebiete der Chemie weniger versiert ist, berücksichtigt und deshalb in allen Fällen, wo dies tunlich war, jenen Proben, welche mit geringen Hilfsmitteln in einfacher Weise durchführbar sind, der Vorzug gegeben. Andererseits wurden aber wichtige Untersuchungsmethoden, welche für den Chemiker, der sich mit der Untersuchung von Druckfarben zu beschäftigen hat, bestimmt sind, angeführt. Beide, sowohl der Graphiker als auch der Druckfarbenchemiker, werden daher Angaben in dem Buche finden, welche sie instand setzen, ein vorliegendes Farbmaterial auf dessen Brauchbarkeit für eine bestimmte Verwendungsweise, bezw. auf seine Reinheit usw. zu prüfen und sich so ein Urteil über den Wert desselben zu bilden.

Was die in dem Buche gewählte Einteilung der Farbmaterialien anbelangt, so wurde, abgesehen von der Trennung in die grossen Gruppen der mineralischen Farben, Tier- und Pflanzenfarbstoffe und Teerfarbstoffe, der Übersichtlichkeit halber noch die Unterteilung nach der Farbe gewählt, wobei auf die chemische Zusammensetzung insofern Rücksicht genommen wurde, als Farben, welche gewisse Bestandteile gemeinsam haben, wieder zu kleineren Gruppen vereint zur Besprechung gelangten, wie z. B. die Zyaneisenfarben, die arsenhaltigen grünen Farben, die roten Eisenfarben, die chromsäurehaltigen grünen Farben und anderes mehr. Bei den Teerfarblacken wurde aus praktischen Gründen die Art ihrer Herstellung (Fällung) zur Gruppierung herangezogen, nachdem die Herstellung, Zusammensetzung und Einteilung der Farbstoffe bereits früher, vom chemischen Standpunkte aus, besprochen wurde.

Da in neuerer Zeit den in der Druckfarbenindustrie so viel verwendeten Farblacken aus gewissen basischen Farbstoffen, welche sich durch große Brillanz auszeichnen, aber meist nicht lichtecht sind, durch die Einführung von licht- und wasser- bezw. spritechten Teerfarben für graphische Zwecke eine große Konkurrenz erwachsen ist, und der Drucker, wenn es die Preisverhältnisse gestatten, nicht mehr gezwungen ist, zu unechten Farben zu greifen, wurden die neueren, echten Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie etwas ausführlicher behandelt als die übrigen Teerfarblacke.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, jenen Farbenfabriken beziehungsweise Personen, welche das Zustandekommen dieses Buches durch liebenswürdige Überlassung von Materialien, Zeichnungen, Erteilung von Auskünften und sonst gefördert haben, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Wien, im Januar 1914.

Eduard Valenta.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Licht und Farbe 1; Körperfarben, Deck- und Lasurfarben 4; Technisch reine Pigmente 5; Verhalten der ungeriebenen (trockenen) Druckfarben gegen Wasser, Alkohol, fette Öle 6; Lichtbeständigkeit von Druckfarben 7; Einteiluug der Farben nach ihrer Herkunft 10.	1—11
I. Mineralfarben	12-102
Natürliche Mineralfarben	12
Mechanische Zerkleinerung der Rohmaterialien Maschinen zum Vorzerkleinern harter Materialien: Steinbrecher 13; Maschinen zur Herstellung von Schrott: Stampfwerke 14, Bruchschnecken, Walzwerke 15, Schleudermühlen 16, Schlagkreuzmühlen 17, Schlagstiftmühlen 18, Glockenmühlen, Kollergänge 19; Maschinen zur Herstellung von Mehl: Steinmühlen, Naßmahlgänge 21, Rollfässer, Kugelmühlen 22.	12
Schlämmen der Farbmaterialien	25
Kalzinieren	28
Weiße Erdfarben	29
Gelbe und braune Erdfarben Ocker 32; Terra di Siena 34; Umbra 35; Gewinnung der Erdfarben 36; Schlammocker 38.	32
Grüne Erdfarben	38
Künstliche Mineralfarben	39
Weiße Farben Permanentweiß 46; Zinkweiß 48; Zinksulfid 54; Lithopone 55; Bleiweiß 57 (Darstellung 58–66, Eigenschaften, Prüfung 66); Bleiweißsurrogate 67; Mühlhausener Bleiweiß, Freemanns ungiftiges Bleiweiß,	39

sublimiertes Bleiweiß 67, Pattisons Bleiweiß 68; Antimonweiß, Wolframweiß 68; Magnesiaweiß, Misch-	Seite
weiß 69; Satinweiß 70.	
Rote Farben	70
Eisenfarben (Eisenmennige, Englischrot) 70, 71; Men-	
nige: Darstellung 71, Eigenschaften 72, Prüfung 73;	
Chromrot 74; Zinnober 74 (Darstellungsarten, Eigen-	
schaften als Druckfarbe 76, Zinnoberimitation 77,	
Prüfung 78); Jodzinnober 78; Antimonzinnober 79,	
Kadmiumrot 79.	
Gelbe Farben	79
Chromgelb: Darstellung 79, Prüfung 81, Verwendung	
als Druckfarbe 82; Barytgelb 82; Zinkgelb 83;	
Neapelgelb 83; Kadmiumgelb 84 (Darstellungsarten,	
drucktechnische Eigenschaften, Prüfung); Kobalt-	
gelb 86; Realgar und Auripigment 87.	0=
Blaue Farben	87
schaften, Sorten 89, Prüfung 90; Ultramarin: Dar-	
stellung 91—94 (Sulfatverfahren 91, Sodaverfahren 93,	
Kieselsäureverfahren 94), Eigenschaften, Prüfung 94;	
Blaue Kobaltfarben: Smalte, Kobaltblau 95, Coelin-	
blau os.	
Grüne Farben	96
Mangangrün 96; Kobaltgrün 96; Arsenhaltige grüne	
Farben: Scheeles Grün, Mineralgrün, Schweinfurter-	
grün 97; Chromoxydgrüne 98; Chromsäurehaltige	
grüne Mischfarben: Seidengrüne, Milorigrün, Chrom-	
grün 99; Neapelgrün, grüner Ocker 100.	
Bronzefarben	100
Gold- und Silberbronzen 100; Aluminiumbronze 101;	
Wolframbronze 102; Mussivgold 102.	
I. Organische Farben	103 — 192
Körperfarben aus tierischen und Pflanzenfarbstoffen	103-120
Rote Farben	101
Cochenillefarben: Karmin, Karminlacke 105, Cochenille-	
Krapplacke, Cochenille-Rotholzlacke 166; Kermes	
107; Krappfarblacke 107, Alizarin, Purpurin 108,	
Purpurinkarbonsäure und ihre Verwendung zur Her-	
stellung besonders lichtechter Krapplacke 108, Prü-	
fung von Krapplacken 110; Farbstoffe und Farblacke	
aus Rotholz III. Florentiner-, Wienerlack, Bronzerot aus Rotholz III.	
	110
Gelbe Farben	112
gelb, Stil de grain, gelber Lack 113; Herstellung	
grüner Farblacke aus Querzitron 114; Farblacke aus	
Succession 114, I di bidene duo	

	Seite
Gelbholzfarbstoffen 114; Gelbholz, Morin, Maclurin	
114. Fisettholz, Wau, Orleans; Grüne Mischlacke 115;	
Indischgelb 115.	
	116
	110
Indigo 116, Indigokarmin 117; Blauholz 119.	
instliche organische Farbstoffe und die aus denselben hergestellten	
Körperfarben	120-193
Teerfarbstoffe	120
Geschichtliches 121; Der Steinkohlenteer und die aus	
demselben gewonnenen Zwischenprodukte 122; Die	
Farbstoffe: Nitrofarbstoffe 127, Azofarbstoffe 128,	
Einteilung der modernen in der Farbtechnik ver-	
wendeten Azofarbstoffe 130, Verhalten gegen Re-	
agenzien 131; Pyrazolonfarbstoffe 132, Nitrosofarb-	
stoffe, Auramine, Triphenylmethanfarbstoffe 133,	
Pyroninfarbstoffe 134, Oxazine, Azine, Thiazine,	
Chinolin- und Akridinfarbstoffe 135, Anthrazenfarb-	
stoffe 136. Einteilung der Farbstoffe nach ihrer Ver-	
wendung 137.	
Farblacke und Pigmentfarben aus Teerfarb-	
stoffen	T 10
Fällungsmittel zuer Cubetrate zuer Methoden der IIm	140
Fällungsmittel 140; Substrate 142; Methoden der Um-	
wandlung von Teerfarbstoffen in Körperfarben: Her-	
stellung von Körperfarben durch Anfärben 145, durch	
Fällung auf Substrate 146, durch Vermahlen mit Sub-	
straten 147.	
Körperfarben, erhalten durch Fällung saurer	
Teerfarbstoffe mit Bariumchlorid auf das Sub-	
strat bezw. Mischen wasserunlöslicher Pig-	
mentfarbstoffe mit dem Substrat	147
Rote Farben: Fällungsarten für Farbstoffe der Ponceaux-	- 47
gruppe 148, Herstellung von Körperfarben aus Pig-	
mentfarbstoffen 150, Litholrot 150, Litholrubin, Lithol-	
echtscharlach, Litholbordeaux 151, Astazinrot, Bril-	
lantkarmin 152, Echtlackbordeaux, Autolrot, Eglantine	
153, Pigmentrot, Pigmentechtrot, Lackrot 154, Brillant-	
lackrot, Pigmentscharlach 155, Hansarubin, Lack-	
bordeaux 156, Permanentrot 157, Helioechtrot 158,	
Helioechtrosa 159, Brillantheliopurpurin 160.	
Orangerote Farben: Orange II 160, Brillantorange, Per-	
manentorange, Pigmentorange, Echtorange, Primazin-	
manemorange, 1 ignientorange, Echtorange, 1 innazin-	
orange, Tuskalinorange 161, Litholechtorange, In-	
danthrengoldorange 162.	
Gelbe Farben: Chinolingelb, Tartrazin, Naphtholgelb,	
Metanilgelb 162, Diaminechtgelb, Pigmentchromgelb,	
Pigmentechtgelb, Hansagelb 163, Flavazin, Normal-	
gelb, Radialgelb, Siriusgelb 164, Litholechtgelb,	
Stilbengelb, Flavanthren, Indanthrengelb, Echtlicht-	

gelb 165, Heliochromgelb, Helioechtgelb, Papiergelb, Sulfongelb, Permanentgelb, Pyrazingelb 166.	Seite
Grüne Farben: Säuregrün, Naphtholgrün, Guineagrün, Lichtgrün 167, Hansagrün, Alizaringrüne 168.	
Blaue Farben: Farbstoffe der Alkaliblau-, Wasserblau-	
und Patentblaugruppe 169, Helioechtblau, Alizarin-	
direktblau 170, Indanthrenblau, Algolblau 171. Violette Farben: Guineaviolett, Säureviolett 171, Helio-	
echtviolett, Alizarindirektviolett 172, Cibaviolett 173.	
Körperfarben, erhalten durch Fällung von Farb-	
stoffen der Eosingruppe mit Bleisalzen	173
Geraniumlacke, Zinnoberimitationen 173, Eosinsäure 174. Körperfarben, durch Fällung von Teerfarb-	
stoffen mit Tannin erhalten	174
Fuchsin, Brillantgrün, Auramin, Safranin, Fällungsvorschriften 174, 175, Kresylblau, Kresylviolett, Methylenblau 176.	
Farben aus Beizenfarbstoffen	176
Alizarinfarbstoffe 176, Fällungsvorschriften zur Her-	
stellung von Alizarinrotlacken 177, für Alizarinblau,	
Alizarinorange, Alizarindirektviolett, Säurealizarinblau, Alizarindirektblau und Alizarindirektgrün 178, 179; Azarinrot, Coeruleïn 180.	
Herstellung von Körperfarben durch direkte Ent-	
wicklung des Farbstoffes auf dem Substrat. Diazotierungsbedingungen 181, Amidobasen 183, Vorschriften zur Farblackherstellung 184.	181
Mischlacke	185
Einfache Mischlacke 185, Gebrochene Mischlacke 187.	
Fett- und öllösliche Farben	191
II. Bunte Druckfarben, Herstellung, Sorten, Eigenschaften	
Farben für Spezialzwecke	193—225
Mischen der Farben mit Firnis	193
Misch- und Knetmaschinen 194.	,,,
Reiben der Farben	196
Farbreibmaschinen: Farbmühlen 197, Tellermaschinen 198, Walzenfarbreibmaschinen 199, Teigfarben 201.	
Einteilung der Druckfarben nach ihrer Ver-	
wendung	201
Buch-, Stein-, Licht- und Kupferdruckfarben 201, Matt-druckfarben, Plakatfarben 202.	
Eigenschaften angeriebener Druckfarben	203
Verpackung, Aufbewahrung und Behandlung	
der Druckfarben	205
gung der Druckfarben beim Drucke 206, Mischen	

anganishanan Duuskfarhan guraska Haratallung yan	Seite
angeriebener Druckfarben zwecks Herstellung ver- schiedener Farbtöne 207, Einfluß von Temperatur	
und Feuchtigkeit auf Druckfarben 208.	
Trocknen und sonstiges Verhalten der Druck-	
farben am Papier	208
Farben für spezielle Zwecke	210
Tondruckfarben 210; Doppeltonfarben 210; Glanzfarben	
212; Farben für den Druck auf Zelluloid 213; Bron-	
zierende Farben 213; Farben für den Prägedruck 214; Farben für Blechdruck 214; Scheckfarben 214; Vor-	
druckfarben (Mordantfarben) für Bronzedruck 215;	
Staubfarben 216; Druckfertige Bronzefarben, Satin-	
farben 218; Keramische Farben 219 (Herstellung	
purpurroter, roter, blauer, gelber, grüner, brauner	
und grauer Töne 219, 220, Flußmittel 220, Mischfarben	
für keramische Zwecke 221, Keramischer Firnis, Ab-	
ziehpapiere, Vorgang beim Drucken mit keramischen	
Farben 222); Kopierdruckfarben 223 (Druck mit den-	
selben, Aufbewahrung von solchen 224, Vexier-	
farben 225).	
V. Untersuchung von Druckfarben	226—201
Physikalische Prüfung	226
Feinheit des Pigmentes 227; Ermittlung der Farbnuance	220
227 (Arons Chromoskop 227, Kallabs Farbenanaly-	
sator 228, Klemperer und Löwes neuer Farben-	
prüfer 231); Prüfung auf Lichtechtheit, Verhalten	
der Pigmente gegen feuchte, ozonhaltige Luft 234	
(Valentas Verfahren zur Prüfung auf Lichtechtheit 235,	
Lichtechtheit verschiedener Farblacke als Druckfarben	
238, Abneys vergleichende Versuche bezüglich Licht-	
echtheit und Verhalten gegen feuchte, ozonhaltige Luft	
einiger Farbstoffe 242); Wasserechtheit 244; Spritecht-	
heit 244; Verhalten gegen Leinöl, Ölechtheit 245 (Tabel-	
larische Zusammenstellung der Öl-, Wasser- und	
Sprittechtheit einiger Farblacke 246); Flüchtigkeit bei	
gewöhnlicher Temperatur 247; Wärmebeständigkeit 248; Deckfähigkeit (Deckkraft), Färbevermögen 248	
(Mischverfahren, Deckverfahren 250, Kolorimetrisches	
Verfahren des Verfassers 251, Becks Verfahren 253,	
Färbevermögen [Ausgiebigkeit] 256).	
Chamicals Hutanaul L. B. 10.1	0~8
Untersuchung des Bindemittels (Firnis)	258 258
Ermittlung des unverseifbaren Anteiles, Harzöle,	250
Mineralöle 259, Trennung, Nachweis von Harz 260.	
Untersuchung der Körperfarben bezw. des in	
Petroleumäther unlöslichen Rückstandes bei	
angeriebenen Farben	260

# Einleitung.

#### Licht und Farbe.

Wenn wir einen weißen Lichtstrahl durch einen Spalt normal auf eine Fläche eines dreikantigen Prismas aus farblosem Glas fallen lassen und hinter dem Prisma eine weiße Wand aufstellen, so werden wir auf dieser Wand ein farbiges Band, das "Spektrum", sehen, welches die Farben Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau und Violett zeigt. Bringen wir nun eine entsprechend große bikonvexe Linse aus farblosem Glas in einer bestimmten Entfernung von der Wand zwischen Wand und Prisma, so sehen wir ein weißes Bild des Spaltes auf der ersteren. Daraus geht hervor, daß das weiße Licht aus verschiedenen farbigen Lichtstrahlen besteht. Diese Strahlen besitzen ein verschiedenes Brechungsvermögen, da die roten Strahlen am wenigsten, die violetten am meisten von der ursprünglichen Richtung des Lichtstrahles abgelenkt werden. Das weiße Licht ist als Summe der Wirkungen sämtlicher farbiger Lichtstrahlen aufzufassen, in welche es zerlegt werden kann.

Nach der heute geltenden Undulationstheorie wird das Licht als schwingende Bewegung der Teilchen eines hypothetischen, alle Räume erfüllenden, ungemein subtilen Mediums, des "Äthers", angesehen. Die Ätherteilchen gelangen nach dieser Theorie längs eines Lichtstrahles in ähnliche Bewegung, wie sie den Teilchen einer frei herabhängenden Schnur durch regelmäßige Erschütterungen am oberen Ende erteilt wird. Dabei beschreiben die Ätherteilchen um ihre ursprüngliche Ruhelage Bahnen, deren jede in einer zur Fortpflanzungsrichtung senkrechten Ebene liegt.

Infolge dieser Bewegung kommen die ursprünglich in einer geraden Linie befindlichen Teilchen in eine Wellenlinie zu liegen. Diese Wellenbewegung ist es, welche sich im Lichtstrahl, und zwar mit sehr großer Geschwindigkeit (299000 km pro Sekunde), fortpflanzt.

In einem homogenen Lichtstrahl kehren die Teilchen nach Ablauf einer bestimmten Zeit, der "Schwingungsdauer", immer wieder mit gleicher Geschwindigkeit an denselben Ort zurück.

Diese Zeit ist für die verschiedenfarbigen Lichtstrahlen ver schieden, und dementsprechend ist auch die Entfernung zweier Ätherteilchen im Lichtstrahl welche sich zur selben Zeit im gleichen Schwingungszustande befinden, die "Wellenlänge", bei den einzelnen Lichtstrahlen verschieden; aber stets entspricht eine bestimmte Wellenlänge einer bestimmten Farbe (siehe Tabelle des Sonnenspektrums).

Wellenlänge des Lichtes, ausgedrückt in  $\mu\mu$  (Milliontel Millimeter) für die wichtigsten Fraunhoferschen Linien im Sonnenspektrum.

Farbe	Wellenlänge	Entsprechendes Element	Schwingungs- zahl in Billionen	Farbe	Wellenlänge	Entsprechendes Element	Schwingungs- zahl in Billionen
Rot { Grenze des Orange } Gelb { Grün { Cyanblau Indigo	Grenze bei ca. 2700,00 Y { 899,04 898,65 XVI 880,61 XIII 866,14 XII 849,70 Z 822,64 A 759,406 B 686,746 C 656,305 D <sub>1</sub> 589,616 D <sub>2</sub> 589,019 E { 527,044 526,972 b <sub>1</sub> 518,379 F 486,153 G 430,809		111 334 334 341 346 351 353 365 395 437 457 509 569 579 617 696	Violett {  Ultra- violett }	h 410,200 H 396,863 K 393,383 L 382,058 M {372,785 372,778 N 358,135 O {344,117 344,076 P 336,133 Q 328,690 R 318,035 S {310,079 310,043 310,009 T {302,117 302,061 U 294,800	H $Ca$ $Ca$ $Fe$ $Fe$ $Fe$ $Fe$ $Fe$ $Fe$ $Fe$ $Fe$	731 760 763 785 805 838 872 893 913 943 868

Nicht nur die Summe sämtlicher im weißen Tageslicht enthaltenen farbigen Lichtstrahlen gibt Weiß, sondern auch zwei Strahlenbezirke von bestimmter Farbe geben, summiert, Weiß, z. B. Rot und Blaugrün, Orange und Cyanblau, Gelb und Rötlichblau, Grünlichgelb und Violett usw. Man bezeichnet derartige Farben als komplementäre. Jeder Übergangsfarbe von Rot bis Gelbgrün ist eine zwischen Blaugrün und Violett liegende Farbe komplementär.

Läßt man das durch Zerlegung des weißen Lichtes in der eingangs geschilderten Weise erhaltene Spektrum durch ein Kupferrubinglas auf den weißen Schirm fallen, so wird man sehen, daß außer Rot und Gelb alle übrigen Farben des Spektrums ausgelöscht worden sind, während eine entsprechend grün gefärbte Glasplatte

das Rot auslöschen wird, usw. Von der roten Glasplatte wurde also das grüne und blaue, von der grünen das rote Licht verschluckt, absorbiert (Absorptionsspektrum).

Betrachten wir undurchsichtige, rot, grün usw. gefärbte Körper mittels eines Instrumentes, welches es gestattet, das einfallende Licht in seine farbigen Bestandteile zu zerlegen (Spektroskop), so werden wir analoge Beobachtungen machen können. Daraus geht hervor, daß alle uns farbig erscheinenden Körper ihre Farbe nicht durch sich selbst besitzen, sondern daß diese der summarischen Wirkung jener Lichtstrahlen entspricht, welche der betreffende Körper durchläßt bezw. reflektiert.

Überzieht man eine weiße Fläche mit einer durchsichtigen Farbe, so werden durch diese Farbschicht gewisse farbige Strahlen verschluckt, können daher auf das Auge nicht mehr wirken; die Fläche, bezw. der Gegenstand erscheint gefärbt. Bedruckt man Papier mit einer lasierenden roten Farbe, so absorbiert diese die grünen Strahlen. Das Papier erscheint, da Weiß minus Grün gleich Rot ist, rot gefärbt. Druckt man nun eine gelbe, transparente Farbe darüber, so erscheint, da diese Blau absorbiert und da Weiß minus Grün minus Blau gleich Orangerot ist, das Papier orange gefärbt, usw.; jede weitere transparente Farbschicht, welche dem Weiß andere Strahlengattungen entzieht, wirkt natürlich verändernd auf die Farbe, bis bei einer genügenden Anzahl entsprechend ausgewählter Farben die Fläche schwarz erscheint. In analoger Weise verhalten sich Körperfarben, wenn sie miteinander gemischt werden. Es gelangen auch in diesem Falle nur jene farbigen Strahlen des weißen Lichtes zur Wirkung, welche von den einzelnen Farbteilchen reflektiert werden. In diesen Fällen handelt es sich um sogen, subtraktive Farbinischung, auf welchem Prinzip der Drei- und Mehrfarbendruck beruht. Die "Mischung von Farben" ist streng von der "Mischung farbigen Lichtes", bei welcher die Lichteindrücke sich summieren, zu unterscheiden, wir haben es in diesem letzterem Falle mit "additiver" Farbenmischung zu tun.

Allerdings lassen sich auch die von den Körperfarben ausgesandten Strahlengemische additiv mischen, z. B. tritt, wenn man auf eine Scheibe zwei verschieden gefärbte Papiersektoren aufklebt und die Scheibe in so rasche Umdrehung versetzt, daß die einzelnen Farben nicht mehr zu unterscheiden sind, sondern die ganze Scheibenfläche gleichmäßig gefärbt erscheint, eine solche Vermischung ein. In der Maltechnik der "Pointillisten" werden die einzelnen Farben

nicht gemischt, sondern in Form kleiner Pünktchen nebeneinander gesetzt, wodurch bei Betrachtung des Bildes aus einer gewissen Entfernung die Mischfarben gesehen werden. Bei der Farbrasterplattenphotographie kommt das farbige Bild gleichfalls durch additive Farbmischung zustande.

Wir unterscheiden drei Hauptgruppen von Farben:

- 1. Die drei primären Farben: Gelb, Blau und Rot.
- 2. Die drei von ersteren abgeleiteten sekundären Farben: Orange, Grün und Violett.

Beide Gruppen sind reine Farben und können als Hauptfarben gelten; sie entsprechen den Farben des Spektrums.

- 3. Tertiäre Farben, deren Zahl unbegrenzt ist. Diese Farben entstehen:
  - a) durch Mischen der drei Primärfarben,
  - b) " je einer Primär- und einer Sekundärfarbe,
  - c) " (Brechen) reiner Farben mit einem Zusatz von Schwarz.
- a) und b) liefern bei geeigneten Mischungsverhältnissen Schwarz. Wird dieses Verhältnis geändert, so entstehen Mischfarben im landläufigen Sinne; auch nach c) können verschiedene Mischfarben erhalten werden, z. B.:

Orange Rot Gelb Rot gedacht werden kann, summiert sich das Rot mit dem Rot des Grau, das Gelb mit dem Gelb des Grau, während der Gehalt des Grau an Blau als Abdunklungsmittel wirkt. Ergebnis: Braun.

## Körperfarben, Deckfarben und Lasurfarben.

Die Farben des Sonnenspektrums sind, wie erwähnt wurde, reine Farben; sie zeichnen sich infolgedessen durch eine Brillanz und Reinheit des Farbentones aus, welche stoffliche Farben niemals zeigen können, da diese immer Mischfarben darstellen. Keine einzige Körperfarbe, wie sie der Maler oder Graphiker verwendet, reflektiert nur Lichtstrahlen einer bestimmten Wellenlänge, so kann z. B. eine derartige rote Farbe neben roten Strahlen verschiedener Wellenlänge auch noch blaue oder gelbe usw. Strahlen reflektieren. Daher kommt es, daß jedes Rot blaustichig oder gelbstichig, jedes Blau rot- oder grünstichig ist, usw. Weiter reflektieren sämtliche Körperfarben mehr oder weniger weißes Licht, selbst die schwarzen, und erscheinen

hierdurch aufgehellt, getrübt, bis graustichig. Dazu kommt das durch Addition entstehende Grau und die aufhellende Wirkung der Substrate bei den auf solche niedergeschlagenen organischen Farbstoffen oder damit vermischten Pigmentfarben.

Alle Körperfarben, welche auf eine Fläche aufgetragen wurden, entsenden außer dem farbigen oder Tiefenlicht, welches den nicht absorbierten farbigen Lichtstrahlen entspricht, noch weißes Oberflächenlicht, und der Ton der betreffenden Farbe ist durch die Summe beider bedingt. Das Oberflächenlicht wird diffus zurückgeworfen, wenn die Oberfläche rauh, spiegelnd, wenn dieselbe glatt ist (Glanzlichter). Die relative Menge des Oberflächenlichtes ist um so größer, je undurchsiehtiger die Farbe ist bezw. je mehr sie das Licht absorbiert und so das Eindringen desselben in die Tiefe verhindert.

Einige Farbstoffe, z. B. gewisse rote und blaue Farben, wie Bronzerot, Bronzeblau u. a., zeigen, konzentriert, auf weiße Flächen mittels eines Bindemittels aufgetragen, einen bronzeartigen Glanz. Hier liegen gleichfalls Oberflächenspiegelungen vor; die Farben zeigen unter diesen Umständen farbiges Oberflächenlicht, analog den farbigen Metallen. Im durchfallenden Licht in dünner Schicht treten diese Färbungen daher nicht auf.

Man teilt die in den graphischen Druckgewerben zur Verwendung kommenden Farbkörper nach dem Grade ihrer Lichtdurchlässigkeit in Deckfarben und Lasurfarben ein, zwischen denen die halbdeckenden Farben das Bindeglied bilden. Als Deckfarben bezeichnet man Farben, welche, mit Firnis verrieben, schon in dünnen Schichten den Untergrund vollkommen verdecken, während Farben, welche dies selbst in dickeren Schichten nicht vermögen, als Lasurfarben bezeichnet werden; den Deckfarben fehlt die Durchsichtigkeit und Tiefe der Spektralfarben gänzlich, den Lasurfarben teilweise. Die Deckfähigkeit der Farben ist nicht zum geringsten Teil von der Feinheit und Form des Kornes und der Menge Firnis, mit dem die Farbe verrieben wurde, abhängig.

## Technisch reine Pigmente.

Viele der im Großbetriebe hergestellten Pigmente enthalten gewisse, wenn auch nur geringe Mengen der bei ihrer Herstellung verwendeten Rohmaterialien.

Diese können unter Umständen schädlich wirken, wie dies bei unvollständig in unlösliche Form übergeführten (schlecht "verlackten") eerfarbstoffen der Fall ist; bei Zinnober und bei Kadmiumgelb wirkt etwa vorhandener freier Schwefel bezw. Schwefelalkali, bei Bleiweiß die Anwesenheit von Bleizucker schädlich, usw. Wir nennen Pigmente, welche keine derartigen Verunreinigungen enthalten, "technisch rein" und verlangen von den in der Druckfarbenindustrie zu der Herstellung von Druckfarben verwendeten Pigmenten, daß sie technisch rein, d. h. frei von solchen Verunreinigungen seien.

# Verhalten der ungeriebenen (trockenen) Druckfarben gegen Wasser, Alkohol, fette Öle.

Für alle jene Drucktechniken, bei denen die Farben mit Wasser in Berührung kommen, wie z. B. beim Steindruck, ist Unlöslichkeit des betreffenden Pigmentes in Wasser Bedingung, indem anderenfalls eine sehr unangenehme Erscheinung, das "Bluten" oder "Ins-Wasser-Gehen" der Farben auftritt. Wir nennen Körperfarben, welche an Wasser keinen Farbstoff abgeben, "wasserechte". Bei Pigmenten, welche zur Herstellung von Buchdruckfarben bestimmt sind, wird die Wasserechtheit nur dann eine Rolle spielen, wenn der betreffende Druck mit Feuchtigkeit in Berührung kommen kann, wie dies z. B. bei Affichen der Fall ist, welche im Freien mit Kleister aufgeklebt werden und dem Regen ausgesetzt sind, oder bei Etiketten und ähnlichen Drucksachen. Eine Ausnahme bilden die Farbstoffe, welche zur Herstellung der Farben für den Kopierdruck bestimmt sind und daher natürlich wasserlöslich sein müssen, um ein Kopieren zu ermöglichen. Die Bedingung der Wasserechtheit erfüllen die mineralischen Pigmente, während unter den Farblacken viele vorkommen, welche diese Eigenschaft nicht oder nur in sehr geringem Maße besitzen.

Eine andere Eigenschaft, welche bei der Herstellung gewisser Drucksachen von den betreffenden Körperfarben verlangt wird, ist die Unlöslichkeit in Alkohol, die "Spritechtheit" der Farben. Die mineralischen Druckfarben sind in Alkohol unlöslich, dagegen gibt es eine große Zahl von Farben organischer Natur, denen diese gute Eigenschaft fehlt. Solche Farben werden, wenn die damit hergestellten Drucksachen mit einem Weingeistlacke überzogen werden sollen, Farbstoff an das im Lacke vorhandene Lösungsmittel abgeben.

Die mit solchen Farben hergestellten Drucke sind daher nicht lackierfähig. Die Eigenschaft der "Lackechtheit" wird für verschiedene Zwecke gefordert, weshalb die Fabrikanten von Druckfarben in ihren Preislisten stets angeben, ob die betreffende Farbe lackierfähig ist oder nicht.

Eine weitere Eigenschaft, welche in den meisten Fällen von den Pigmenten, die zur Herstellung von Druckfarben dienen sollen, gefordert wird, ist die Unlöslichkeit derselben in Ölen bezw. Firnis. Eine Ausnahme von der Regel, daß das Pigment im Bindemittel unlöslich sein müsse, wird nur bei gewissen schwarzen Farben, welche absichtlich mit fettlöslichen blauen oder violetten Farbstoffen versetzt ("geschönt") werden 1), und bei den sogen. "Doppeltonfarben" (siehe diese), welche neben dem unlöslichen Pigment einen fettlöslichen Farbstoff enthalten müssen, gemacht. Bei gewöhnlichen Druckfarben, wenn selbe zu Farbendrucken dienen sollen, bei denen zwei oder mehrere Farben übereinandergedruckt werden, ist Ölechtheit eine Bedingung, deren Außerachtlassung das Durchschlagen einer Farbe durch eine darüber gedruckte zweite zur Folge haben müßte.

#### Liehtbeständigkeit von Druckfarben.

Wenn wir je ein Blatt holzschlifffreien Papieres mit einer aus einem Bindemittel (Firnis) und Krapprot bezw. einem Eosinfarblack (Geraniumlack) bestehenden Druckfarbe bedrucken und die beiden Blätter, zur Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt, der Wirkung des Sonnenlichtes aussetzen, so werden wir die Bemerkung machen, daß die Farbe des mit Krapprot bedruckten Blattes selbst nach monatelanger Einwirkung des Lichtes nur geringe Veränderungen erlitten hat, diejenige des mit dem Eosinfarblacke bedruckten Blattes nach relativ kurzer Zeit vom Lichte zerstört wurde. Wir bezeichnen den Krapplack als eine lichtechte, den Eosinfarblack als eine lichtunechte Farbe.

Das Verhalten der einzelnen Farbstoffe und Pigmente gegenüber dem Lichte ist von verschiedenen Seiten zum Gegenstand eingehenden Studiums gemacht worden und man kennt heute die relative Lichtechtheit der meisten, bei Herstellung von Druckfarben verwendeten Farbstoffe. Es dürfte daher keineswegs schwerfallen, für einen bestimmten Zweck eine geeignete Farbe zu wählen, wenn diese Wahl in praxi nicht häufig durch den Übelstand illusorisch gemacht würde, daß die Fabrikanten der Druckfarben ihre Erzeugnisse nur ausnahmsweise beim richtigen Namen nennen, indem sie es in den meisten Fällen vorziehen, ihren Produkten Phantasienamen

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, II. Bd., S. 315.

zu geben, aus denen nicht zu ersehen ist, welcher Farbstoff zur Herstellung der betreffenden Druckfarbe verwendet wurde. Die größeren Fabriken von Druckfarben geben allerdings in ihren Preislisten Daten, welche die Lichtechtheit ihrer Farben betreffen; allein man ist bei diesen Angaben, wie dies ja in der Natur der Sache liegt, auf die Beurteilung, welche der betreffende Fabrikant seiner Ware angedeihen läßt, angewiesen.

#### Nomenklatur der Druckfarben.

Wenn auch zwischen Malerfarben und Druckfarben ein Unterschied gemacht werden muß und die Forderungen, welche an letztere gestellt werden, keine so großen sein können, als es jene sind, welche an die Malerfarben gestellt werden, so sollten doch, wenn es sich um Druckfarben handelt, die zur Herstellung von Kunstblättern und dergl. bestimmt sind, jene leitenden Grundsätze, welche in neuerer Zeit für Malerfarben aufgestellt und von der Mehrheit der Konsumenten akzeptiert wurden 1), auch bei Druckfarben in Betracht gezogen werden. Dies gilt namentlich bezüglich der Lichtechtheit solcher Farben.

Wir haben heute eine große Menge von Druckfarben aller möglichen Schattierungen zur Verfügung, was den Drucker aber doch nicht abhält, aus zwei oder mehreren Farben durch Mischung den gewünschten Farbenton herzustellen. Ist nun die Lichtechtheit dieser Komponenten eine ungleiche, so wird das Produkt im Licht den Farbenton ändern. Oft werden auch, weil der Drucker die Zusammensetzung seiner Farben nicht kennt, Farben gemischt, welche aufeinander reagieren und daher nicht gemischt werden sollten. Der Drucker könnte aber ganz gut mit einer gewissen Anzahl von reinen Farben, deren gute Lichtechtheit und sonstiges Verhalten als Druckfarben genau bekannt ist, sogen. Normalfarben, das Auslangen finden; dann wären solche Unannehmlichkeiten ein für allemal ausgeschlossen. Natürlich hätten solche Normalfarben nur bei Herstellung wertvollerer Drucke Verwendung zu finden<sup>2</sup>).

<sup>1)</sup> Siehe A. Eibner, "Malmaterialienkunde" 1909, S. 63.

<sup>2)</sup> Die im Jahre 1886 von der Deutschen Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren aufgestellte Normalfarbenskala für Malerfarben umfaßt folgende bunte Farben: Kremserweiß, Zinkweiß, Kadmiumgelb bezw. Orange, Indischgelb, Neapelgelb, natürliche und gebrannte Ocker, Rotocker, Eisenoxydfarben, Krapplack, Zinnober, Umbra, Kobaltblau, Ultramarinblau, Pariserblau, Chromoxydgrün, Kobaltgrün und Grünerde.

Heute werden von den diversen Farbenfabriken unter einem und demselben Namen verschiedenartige Produkte verkauft. Daß dies dem Käufer unter Umständen Schaden bringen kann, liegt auf der Hand. Er kauft z. B. von einer Farbe, welche unter demselben Namen von zwei Fabriken in den Handel gebracht wird, und von der die eine wesentlich billiger ist als die andere, die billigere, und erhält ein Produkt, das viel schlechter und für seine Zwecke nicht passend ist.

Eine Verordnung, durch welche die Fabrikanten verhalten würden, die von ihnen in den Handel gebrachten Druckfarben richtig zu deklarieren, wäre daher von großem Werte. Durch eine solche Verordnung würde der betreffende Fabrikant genötigt, auf der Etikette der Packungen, in welchen er seine Produkte auf den Markt bringt, zu deklarieren, welche Farbe, bezw. welchen Farbstoff dieselben enthalten; bei Teerfarbstoffen, deren chemische Zusammensetzung meist eine ziemlich komplizierte ist, würde der vom Fabrikanten des verwendeten Farbstoffes für ein bestimmtes Produkt gewählte bekannte Name, der die Eigenschaften des aus dem Farbstoffe gewonnenen Farblackes gewährleistet, genügen, z. B. Solidrot (Helioechtrot Bayer).

Sehr empfehlenswert erscheint es mir auch, wenn alle Druckfarbenfabriken auf der Etikette der Farbenbüchsen einen eventuellen Gehalt der betreffenden Farben an Antimon-, Blei-, Quecksilber-, Schwefelverbindungen und dergl. ersichtlich machten, wie dies einige Fabrikanten in den Preislisten auch heute bereits wirklich tun. Desgleichen wäre es sehr wünschenswert, daß bei Farben, welche außer den eigentlichen Farbkörpern, deren Anwesenheit auf der Packung ersichtlich wäre, noch andere Zusätze enthalten, welche eine Verbilligung oder Nuancierung zum Zwecke haben, dies gleichfalls ersichtlich gemacht würde.

Bei den Malerfarben unterscheidet man, unter Berücksichtigung des oben Gesagten, vom technischen Standpunkte aus mehrere Klassen von Farben, und zwar:

1. Grundfarben, 2. Mischfarben, 3. Verschnittfarben, 4. Substratfarben, 5. Surrogate und Ersatzfarben.

Unter Grundfarben versteht man solche technisch reine Farben von bekannter chemischer Zusammensetzung, deren Farbenton nicht durch mechanische Vermischung zweier oder mehrerer Farben entstanden ist. Mischfarben nennt man technisch reine (d. i. weder geschönte, noch verschnittene) Farben, welche durch Mischung von Grundfarben entstanden sind.

Verschnittfarben nennt man mechanische Mischungen von Grundfarben mit verdünnenden, nicht bunten Zusätzen (Füllstoffen), wie Kreide, Schwerspat, Gips usw.

Als Substratfarben bezeichnet man jene Farben, bei deren Herstellung ein weißer Füllstoff verwendet werden muß. Außer den meisten Lackfarben gehören hierher auch gewisse Sorten von Mineralfarben, z.B. Chromgelb citron, Kadmiumgelb hell usw., da gewisse Nuancen diese Farben ohne die weißen Füllstoffe nicht hergestellt werden können 1).

Surrogate oder Ersatzfarbstoffe sind Farben, welche an Stelle einer im Handel befindlichen Farbe meist zu niedrigeren Preisen angeboten werden und nicht dieselbe Zusammensetzung wie jene besitzen.

Es ist mit Freude zu begrüßen, daß in Deutschland die "Kommission für das deutsche Farbenbuch" es anstrebt, den geschilderten Übelständen abzuhelfen. Die Beschlüsse dieser Kommission, welche die Schaffung eines "Deutschen Farbenbuches", das derzeit im Werden begriffen ist²), im Auge hat, betreffen zwar in erster Linie die Mal- und Anstrichfarben, doch sollen in dem "Deutschen Farbenbuch", den Anregungen von Professor Seeliger in Leipzig zufolge, auch die in den Drucktechniken verwendeten Farben Aufnahme finden.

# Einteilung der Farben nach ihrer Herkunft.

Was die Gruppierung der in den Drucktechniken verwendeten Farben anbelangt, so lassen sich dieselben nach ihrer Herkunft bezw. vom chemischen Standpunkte aus in zwei Hauptgruppen bringen:

- I. Mineralfarben,
- II. Organische Farben.

Die Mineralfarben sind anorganische Farben, welche sich entweder in der Natur als solche vorfinden, wie z.B. die große Gruppe der Erdfarben, oder welche künstlich auf chemischem Wege hergestellt werden, wie z.B. Bleiweiß, Ultramarin usw. Man unter-

<sup>1)</sup> A. Eibner, a. a. O., siehe auch "Chemiker-Ztg." 1908, S. 265.

<sup>2)</sup> A. W. Keim, "Geschichte des deutschen Farbenbuches".

scheidet daher die beiden Untergruppen: natürliche Mineralfarben und künstliche Mineralfarben.

Die organischen Farbstoffe, aus denen Farben hergestellt werden, und dementsprechend auch die Farben selbst, lassen sich ebenfalls in zwei große Gruppen einteilen, in die Gruppe der natürlichen organischen Farbstoffe (Tier- und Pflanzenfarben) und in jene der künstlichen organischen Farbstoffe (Teerfarben)<sup>1</sup>).

<sup>1)</sup> A. W. Keim gab eine Tabelle der wichtigsten Mal- und Anstrichfarben (Grundfarben) für Unterrichtszwecke heraus, welche eine Einteilung in Normal- und Nichtnormalfarben und in beiden Gruppen Unterabteilungen nach obigen Gesichtspunkten enthält.

## Mineralfarben.

# Natürliche Mineralfarben (Erdfarben).

Unter dieser Bezeichnung sind alle Pigmentfarben zu verstehen, welche aus diversen Mineralien, ohne daß dieselben tief eingreifende chemische Veränderungen erleiden würden, meist durch mechanische Prozesse gewonnen werden. Die bei der Verarbeitung der betreffenden Mineralien angewandten chemischen Prozesse, welche eine Veränderung des Farbenmaterials als solches bezwecken, beschränken sich meistens auf Glühprozesse (Kalzinieren, Brennen), zuweilen auch auf Auslaugeprozesse (Behandlung mit Säuren und dergl.), um gewisse Verunreinigungen zu entfernen.

# Meehanische Zerkleinerung der Rohmaterialien.

Die mechanischen Prozesse, welche bei der Verarbeitung der Rohmaterialien zur Anwendung gelangen, sind Brechen, Pochen, Mahlen, Sortieren, Sieben und Schlämmen und Trocknen. Die Zerkleinerung wird mittels verschiedener maschineller Vorrichtungen vorgenommen, deren Wahl sich nach der Beschaffenheit des betreffenden Materials richtet; so findet man Steinbrecher, Pochwerke, verschiedene Mahlvorrichtungen, welche neben Mehl noch Schrot liefern, das den eigentlichen Mahlvorrichtungen (Mühlen) zugeführt wird, um dort in ein möglichst feines Pulver verwandelt zu werden. Die verschiedenen, in der Fabrikation von Mineralfarben zur Anwendung gelangenden Zerkleinerungsvorrichtungen lassen sich nach Gentele<sup>1</sup>) in drei Gruppen bringen, und zwar: 1. Maschinen zum Vorzerkleinern, 2. Maschinen zur Herstellung von Schrot und 3. Maschinen zur Herstellung von Mehl.

<sup>1) &</sup>quot;Lehrbuch der Farbenfabrikation", 3. Aufl., 1906, I. Bd., S. 29.

## 1. Maschinen zum Vorzerkleinern harter Materialien.

Zu diesem Zwecke werden sogen. "Steinbrecher" benutzt. Mit Hilfe derselben wird das Material auf eine gewisse Stückgröße gebracht, die gestattet, es weiteren Zerkleinerungsvorrichtungen zu übermitteln, welche dann eine teilweise oder völlige Umwandlung desselben in ein feines Pulver herbeizuführen bestimmt sind. Die am häufigsten verwendeten "Steinbrecher" sind die sogen. Backenbrecher. Bei denselben wird die Zerkleinerung des Rohmaterials

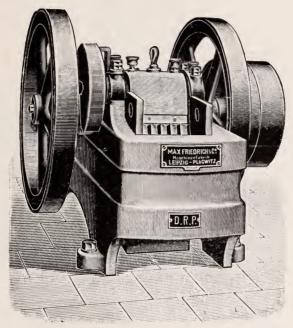


Fig. 1.

innerhalb eines gußeisernen Rahmens durch zwei geriefte Coquillenhartgußbacken bewirkt, von denen die eine feststeht, während die andere durch einen Exzenter in schwingende Bewegung versetzt wird.

Eine moderne Konstruktion solcher Backenbrecher, welche ein sehr gleichmäßig zerkleinertes Material liefert, ist in Fig. 1 abgebildet. Dieser, der Maschinenfabrik M. Friedrich & Comp. in Leipzig-Plagwitz patentierte Steinbrecher unterscheidet sich von den alten Konstruktionen solcher Steinbrecher durch die mit zweifacher Bewegung arbeitenden Brechbacken.

### 2. Maschinen zur Herstellung von Schrot.

Diesen Maschinen kommt die Aufgabe zu, das ihnen zugeführte, bereits auf entsprechende Stückgröße gebrachte Material weiter zu zerkleinern, wobei neben mehr oder weniger abgerundeten Stücken (Körnern) verschiedener Größe sogen. "Schrot", staubförmige Produkte (Schrotmehl — Mehl) oder auch nur letztere gewonnen werden. Sie liefern meistens das Material für die eigentliche Feinmahlung.

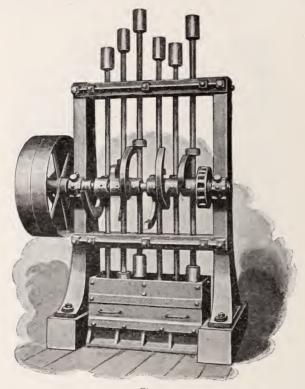


Fig. 2.

Hierher gehören die Poch- oder Stampfwerke, die Bruchschnecken, Brechwalzwerke, Schleuder-, Schlagkreuz-, Schlagstift- und Glockenmühlen, ferner die Kollergänge.

Die Poch- oder Stampfwerke gehören zu den ältesten Zerkleinerungsvorrichtungen. Bei denselben befindet sich das Material in einem Troge, eine Anzahl Stempel, welche durch eine Welle mit "Hebedaumen" abwechselnd gehoben und fallen gelassen werden, bewirkt das Zerkleinern des Materials. Die Sohle des Troges besteht gewöhnlich aus einem Roste, dessen lichte Abstände sich nach der gewünschten Stückgröße richten. Man erhält ein Gemisch von groben Stücken, Schrot und Mehl, welche mit einer Sichtvorrichtung (siehe S. 24) getrennt werden. Ein Stampfwerk ist in Fig. 2 abgebildet.

Schraubenmühlen oder Bruchschnecken (Fig. 3) bilden eine Art Zwischenglied zwischen den Steinbrechern und den Mahlgängen. Die Zerkleinerung des grobstückigen Materials wird bei diesen Maschinen durch die aus Hartguß hergestellte Bruchschnecke, welche auf einer schmiedeeisernen Welle aufgegossen ist und das Material gegen einen Rost drückt, durchgeführt.

Walzwerke, Walzmühlen dienen zum Zerkleinern von bereits vorgebrochenem Material; sie bestehen aus einem oder zwei

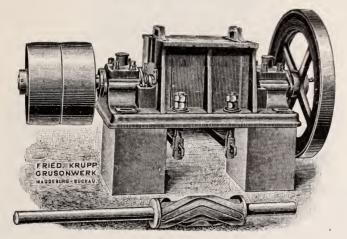


Fig. 3.

Walzenpaaren, mit je einer fixen und einer verstellbaren, glatten oder geriffelten Walze, zwischen denen das Material zerdrückt wird, und liefern mit einem Walzenpaare, je nach der Walzenstellung, Schrot von Haselnuß- bis Erbsengröße, mit zwei Paaren Walzen Schrotmehl, welches dann auf Mahlgängen weiter verarbeitet wird.

Schleudermühlen. Bei diesen Zerkleinerungsvorrichtungen wird das Material durch Anschleudern an bewegliche Stäbe bezw. an die einen Rost bildenden Wände der Mahlvorrichtung zerkleinert und in ein grießiges Pulver verwandelt. Diese Maschinen werden mit Vorliebe dort angewendet, wo es sich um die Bewältigung großer Mengen nicht zu harten Materials in kurzer Zeit handelt. Die Schleudermühlen zeichnen sich ferner durch einfache Konstruktion, durch die Möglichkeit, auch etwas feuchte Materialien zu verarbeiten und den Feinheitsgrad durch die Tourenzahl zu regulieren, aus. Sie

gestatten auch, Materialien, deren spezifisches Gewicht annähernd gleich ist, zu mischen, und nehmen wenig Raum ein.

Bei den Gläserschen Korbdesintegratoren, wie ein solcher in Fig. 4 abgebildet ist, sind zwei Systeme konzentrisch ineinander laufender Trommeln mit entgegengesetzten Umdrehungsrichtungen vorhanden. Jedes System wird aus zwei oder drei Körben gebildet, jeder Korb wieder aus einer Anzahl von Stäben, die einerseits durch

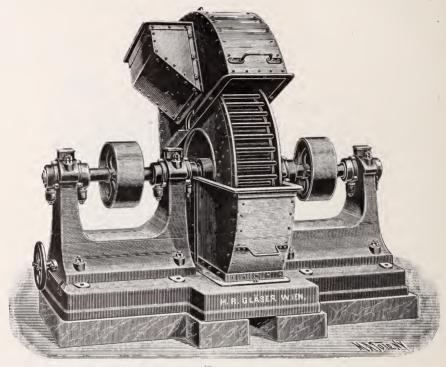


Fig. 4

Ringe miteinander verbunden, andererseits an der Scheibe befestigt sind, welche mit einer Nabe auf die Achse aufgekeilt und in den Ständern gelagert ist. Der rechtsseitige Korb ist etwas größer und umschließt den von links eintretenden Korb. Der ganze Korbapparat ist von einem auseinanderlegbaren, dicht verschraubten Mantel umschlossen.

Die Zerkleinerung, resp. Mahlung erfolgt nun dadurch, daß das durch den Schüttrichter einfallende Material von den Stäben des innersten Korbes erfaßt und durch die Zentrifugalkraft gegen die Stäbe des äußeren, entgegengesetzt laufenden Korbes geschleudert wird. Dieser schleudert es an den nächstäußeren Korb u. s. f., bis es alle Körbe passiert hat und in den Umhüllungsmantel geworfen wird.

Die Schlagkreuzmühlen (Desagregatoren), eignen sich vorzüglich zur Zerkleinerung von zähen und nicht zu harten Materialien; sie sind einfach gebaut und dabei sehr leistungsfähig. Bei diesen Mahlvorrichtungen (siehe Fig. 5), welche von den Firmen H. F. Stollberg in Offenbach a. M., Fried. Krupp, Grusonwerk Magdeburg-

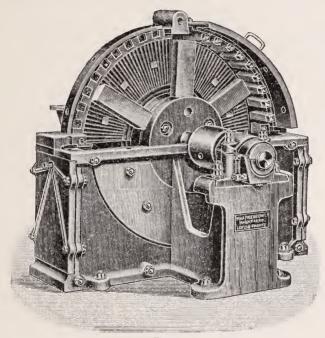


Fig. 5.

Buckau, Max Friedrich & Co. in Leipzig-Plagwitz u. a. erzeugt werden, wird die Zerkleinerung des Materials durch das mit sehr hoher Geschwindigkeit rotierende sogen. Schlagkreuz bewirkt, welches aus vier bis sechs radialen Stahlarmen in Verbindung mit einer zweiteiligen Stahlgußnabe besteht und auf die horizontale Achse aufgekeilt ist. Die Stahlarme sind gehärtet, verstellbar und bequem auswechselbar auf der Nabe befestigt.

Durch die infolge der raschen Rotation des Schlagkreuzes erzielte Schlagwirkung wird das Zerkleinerungsgut mit der größten Heftigkeit sowohl gegen die mit gezackter Oberfläche versehenen, aus Hartguß bestehenden Stirnseitenwände, als auch gegen die in

der Peripherie des Mühlgehäuses angebrachten vierkantigen gehärteten Stahlstäbe geschleudert. Durch den entstehenden An- und Rückprall gegen sich selbst und erneut gegen die Stahlarme wird das Gut so lange zerrissen und zerschlagen, bis es durch die am unteren Halbmantel des Gehäuses angebrachten Siebe abgeführt wird. Die Maschenweite des Siebes wird dem jeweilig gewünschten Feinheitsgrade des Mahlgutes angepaßt; letzteres wird in einem unterhalb der Mühle sich befindlichen geschlossenen Behälter angesammelt.

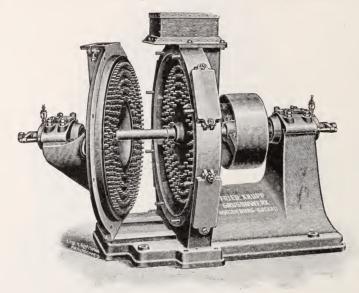


Fig. 6.

Die Schlagstiftmühlen (Dismembratoren), welche von den Grusonwerken in Magdeburg-Buckau sowohl als einfache Mühlen wie auch als Doppelmühlen gebaut werden, bestehen im wesentlichen aus einem gußeisernen Mahlgehäuse und einer darin wagerecht gelagerten, mit großer Geschwindigkeit umlaufenden Mahlscheibe. Die Mahlscheibenwelle wird durch eine Riemenscheibe angetrieben.

Im Mahlgehäuse und an der Mahlscheibe sind in mehreren gleichachsigen Kreisen Schlagstifte angeordnet, und zwar bei der einfachen Mühle an der vorderen, als Deckel dienenden Gehäusewand und an der ihr zugekehrten Seite der Mahlscheibe, bei der Doppelmühle hingegen an beiden Wänden des Mahlgehäuses und beiden Seiten der Mahlscheibe. Die Stiftkreise der Mahlscheibe greifen in die ringförmigen Zwischenräume der Stiftkreise des Mahlgehäuses ein.

Fig. 6 zeigt eine Doppelmühle der Grusonwerke in geöffnetem Zustande

Glockenmühlen, Kegel- oder Konusmühlen (Fig. 7) sind eine Art von Mühlen, welche einen gewissen Übergang zu den eigentlichen Mahlgängen bilden. Die Zerkleinerung geschieht durch einen geriffel-

ten Metallkonus (Fig. 8a), der sich in einem gleichfalls geriffelten Mahlrumpf (Fig. 8b) dreht. Beide sind aus Coquillenhartguß hergestellt. Die Art der Riffelung ist aus der Figur Die Anordersichtlich. nung des Mahlkegels und des Rumpfes (Mahlringes) ist eine solche, daß ein ringförmiger Spalt entsteht, der sich von oben nach unten verjüngt. Der obere Teil des Mahlkegels bezw. Ringes ist mit starken Riffeln versehen, die nach unten in feinere auslaufen. Der Mahlkegel ist verstellbar und damit die Möglichkeit, die Feinheit des Mahlproduktes zu regulieren, gegeben.

An dieser Stelle seien auch die unter dem Namen Exzelsiormühlen bekannten Mahlvorrichtungen für weicheres Material erwähnt.

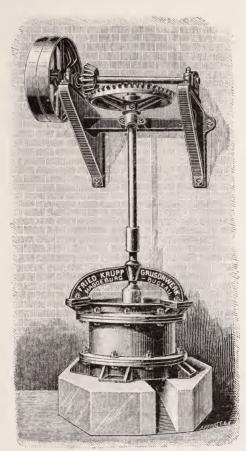


Fig. 7.

Dieselben bestehen aus zwei mit einer eigenartigen Zahnanordnung ausgestatteten Ringen oder Scheiben, von denen die einen feststehen, während die anderen mit großer Geschwindigkeit rotieren, wobei sich die konzentrischen Zahnreihen des einen Ringes zwischen denen des anderen bewegen und das Mahlgut von der Mitte aus zugeführt wird.

Kollergänge. Diese in der Erdfarbenfabrikation häufig verwendeten Mahlvorrichtungen werden auch vertikale Mühlen genannt. Sie gestatten das Aufgeben größerer Stücke und ein Zermahlen des Materials vom Schrot bis zum allerfeinsten Mehle, und lassen sich auch als Naßmühlen verwenden.

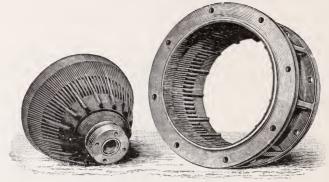
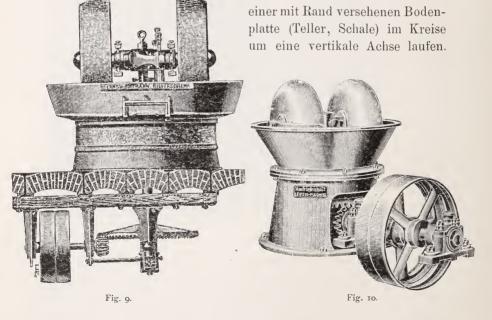


Fig. 8a. Fig. 8b.

Die gewöhnlichen Kollergänge sind Mahlvorrichtungen mit zwei in vertikaler Richtung verstellbaren Mühlsteinen, welche sich um eine

horizontale Achse drehen und auf



Doch gibt es auch Kollergänge mit feststehenden, d. h. sich nur um die horizontale Achse drehenden Läufern und beweglicher Bodenplatte. Die Läufer sowie die Bodenplatte sind gewöhnlich aus Guß:

wenn das zu verarbeitende Material es verlangt, werden dieselben aus Stein hergestellt. Ein Kollergang der ersteren Kategorie ist in Fig. 9 ersichtlich. Ein speziell für die Zwecke der Farbenmahlung gebauter Kollergang mit runden Läufern und desgleichen Schale ist in Fig. 10 abgebildet.

#### 3. Maschinen zur Herstellung von Mehl.

(Vorrichtungen zum Feinmahlen.)

In jenen Fällen, wo es sich darum handelt, ein ziemlich gleichförmiges Produkt, dessen Korn unter Haselnußgröße ist, in ein sehr feines Pulver zu verwandeln, werden Steinmühlen (Mahlgänge) verwendet. Dieselben bestehen aus zwei Mühlsteinen, von denen der eine fix, der andere um eine vertikale Achse drehbar ist. Diese zvlindrischen Steine besitzen an den mahlenden Flächen nach bestimmten Richtungen verlaufende Kerbungen und werden je nach dem zu vermahlenden Material aus verschieden hartem Gestein hergestellt. Je nachdem der obere oder der untere Mahlstein fix ist, unterscheidet man "Unterläufer"- oder "Oberläufer"-Steinmühlen: bei den letzteren heißt der fixe Stein Bodenstein. Das Mahlgut wird in der Mitte durch die kreisrunde Ausnehmung des oberen ringförmigen Steines mittels einer Schüttelvorrichtung zugeführt und infolge der Zentrifugalkraft des sich drehenden Läufers gegen die Peripherie befördert, wobei es die Mahlflächen passiert und zu Mehl verrieben wird. Die Entfernung des Läufers vom fixen Steine ist regulierbar; das Mahlgut, welches die Steine passiert hat, wird von einem die Steine umgebenden, ringförmigen Mantel aufgefangen, zusammengeführt und nach außen geleitet. In Fällen, wo es weniger auf die Quantität als auf die besondere Feinheit der Mahlung ankommt, verwendet man mit Vorteil "Naßmahlgänge", bei denen die Vermahlung des eingeteigten Materials in Gegenwart von Wasser vorgenommen wird. Ein solcher Naßmahlgang ist in Fig. 11 (S. 22) abgebildet1). Das Mahlgut verbleibt so lange im Mahlgange, bis der gewünschte Grad von Feinheit erreicht ist. Der Mahlgang arbeitet daher periodisch.

Zur Herstellung von Mehl dienen ferner die heute bereits veralteten, aber noch vielfach verwendeten "Rollfässer"; es sind dies zylindrische Fässer, welche je zur Hälfte mit Kugeln aus entsprechend

<sup>1)</sup> Siehe auch die Abbildung S. 258, Bd. II der Rohstoffe.

hartem Material und dem zu mahlenden Material gefüllt sind und sich um eine horizontale Achse drehen. Auf demselben Prinzip beruhen die beliebten und häufig verwendeten "Kugelmühlen". Derartige Kugelmühlen werden mit horizontaler oder schräger Achse, letztere für kleinere Mengen Materials gebaut. Sie haben den Vorteil vor den Mahlgängen, daß das Mahlgut auch in größeren Stücken aufgegeben, und daß die Mahlung staubfrei und beliebig fein durchgeführt werden kann, wenn sie auch nicht so viel wie die Mahlgänge leisten.

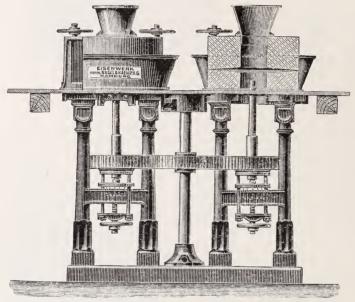
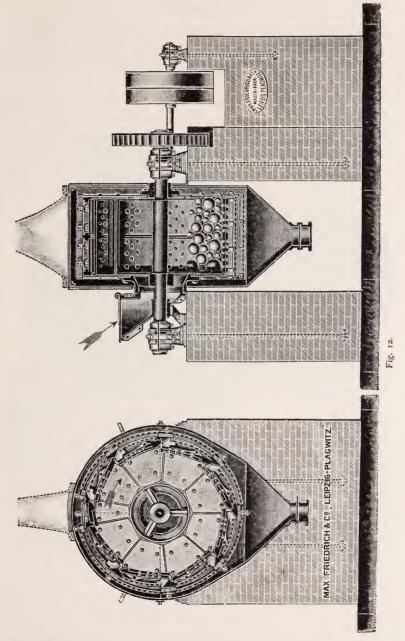


Fig. 11.

Solche Mühlen bauen u. a. die Grusonwerke Magdeburg-Buckau, ferner die Firma Max Friedrich & Co., Plagwitz-Leipzig, die Badische Maschinenfabrik Durlach u. a. in vorzüglicher Qualität. Die Friedrichsche Kugelmühle ist in Fig. 12 abgebildet.

Diese Mühle besteht aus dem rotierenden Mahlkörper, welcher sich aus den beiden Seitenwänden und dem Trommelmantel zusammensetzt. Die Seitenwände halten zwischen Traversen auf Stahlbolzen kippbar angeordnet die Mahlplatten, welche so den Trommelmantel bilden. Die Mahlplatten sind mit Löchern versehen, durch welche das genügend zerriebene Mahlgut auf die Schutzsiebe und, nachdem es diese passiert hat, zu den Mahlsieben gelangt. Das noch nicht genügend zerkleinerte Material, welches die Schutz- und Mahlsiebe



festgehalten haben, gelangt durch Rücklauf selbsttätig in den Mühlenkörper zurück. Das Mehl, welches die Mahlsiebe passiert hat, verläßt die Mühle durch den Lochstutzen des Staubmantels.

### Siehtmaschinen.

Eine weitere Manipulation bei der Verarbeitung der rohen Erdfarben und der künstlichen Mineralfarben besteht in dem Sieben oder Sichten der feineren Teile von den gröberen, welche eventuell den Mühlen wieder zugeführt werden müssen.

Die Siebvorrichtungen sind entweder "Plansiebe" mit Rüttelvorrichtung oder, und dies ist meist der Fall, mit Sieben überzogene Zylinder bezw. prismatische Rahmen, welche entweder drehbar oder fix sind, in welch letzterem Falle das zu sichtende Material mittels einer geeigneten Vorrichtung durch Zentrifugalkraft gegen den Siebmantel geschleudert wird (Zentrifugalsichtmaschinen).

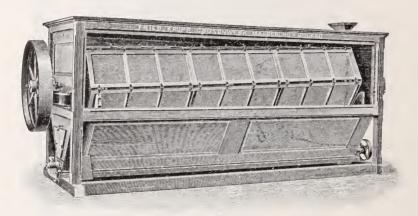
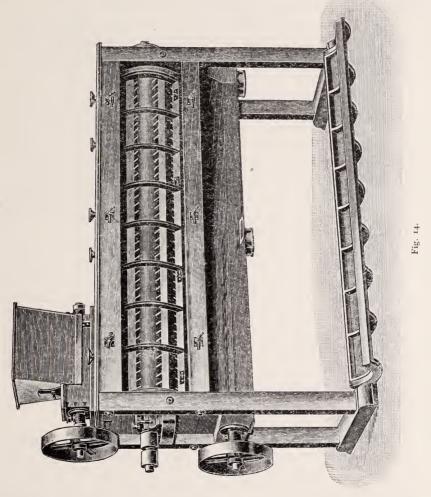


Fig. 13.

Eine einfache Sichtvorrichtung mit prismatischen Sieben ist in Fig. 13 abgebildet. Dieselbe besteht aus dem prismatischen, um seine geneigte Achse drehbaren Siebgestelle, in welches die eigentlichen, mit Sieben überspannten Rahmen auswechselbar eingesetzt sind. Der Antrieb erfolgt von der Riemenscheibe aus. Das Siebgut wird durch den Trichter am höchsten Teile des Siebes eingeführt, die zu groben Teile verlassen, nachdem abgesiebt ist, am unteren Ende das Sieb. Das feine Pulver, welches die Siebe passiert hat, fällt in den unter dem Siebe befindlichen Raum, von wo es mittels Transportschnecken weiter befördert wird. Sichtmaschinen, bei denen das zu sichtende Mahlgut mittels Zentrifugalkraft gegen die Siebe geschleudert wird, baut u. a. die Firma A. Jasse in Berlin. Eine Jassesche Sichtvorrichtung für Farbmaterialien mit automatischer Zuführung ist in Fig. 14 abgebildet.

## Sehlämmen der Farbmaterialien.

Unter Umständen ist es nötig, Erdfarben und ähnliche Materialien einem Schlämmprozesse zu unterziehen. Das Schlämmen hat den Zweck, die gröberen Teile von den feineren zu trennen, sowie



spezifisch schwerere Verunreinigungen aus den Farbpulvern zu entfernen. Zur Durchführung dieses Prozesses im großen verwendet man gewöhnlich eine entsprechende Anzahl von hölzernen Bottichen oder von Eisengefäßen; die zu schlämmenden Rohprodukte werden vorher, je nach ihrer Beschaffenheit, entweder in großen Naßmühlen (Schleppgängen) oder, wenn es sich nicht um eine Ver-

kleinerung handelt, in rasch laufenden Rührwerken aufgeweicht und dann nach entsprechender Verdünnung mit Wasser als "Trübe" in die Schlämmbottiche abfließen gelassen. Diese sind terrassenförmig nebeneinander aufgestellt, so daß das Schlämmgut vom ersten Bottich in den zweiten und von da in den dritten usw. fließt; beim letzten Bottich muß das Wasser bereits klar ablaufen.

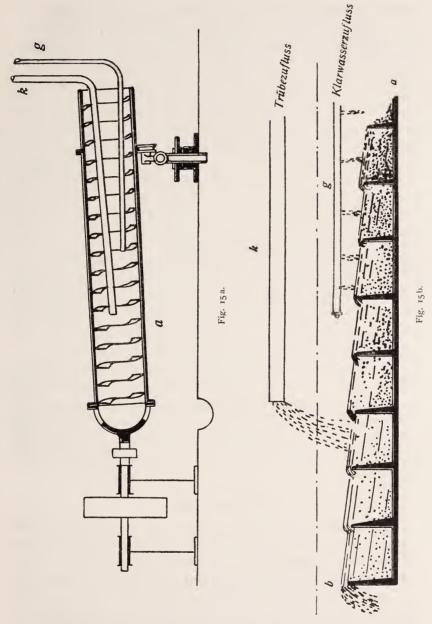
Das Schlämmen läßt sich, wenn es sich um größere Korndifferenzen handelt, auch mit Scheide- oder Schlämmapparaten durchführen, einfachere derartige Apparate werden auch als Waschapparate für Sand und dergl. benutzt.

Ein Schlämmapparat nach dem Steinleinschen System wird von der Maschinenfabrik in Durlach gebaut. Das Eigentümliche dieser Maschine besteht darin, daß der obere Trübestrom in der einen Richtung beständig abwärts wandert und gleichzeitig auf das untere Material nach der entgegengesetzten Richtung eine dauernde Förderwirkung aufwärts ausgeübt wird, so daß ununterbrochen die leichteren Teile mit dem Wasser auf der einen Seite ausgetragen werden, während das abgeschiedene schwere Material auf der anderen Seite ununterbrochen ausgetragen wird.

Ein Beispiel einer Einrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens ist auf der schematischen Zeichnung (Fig. 15 au. b) dargestellt.

Eine Trommel a ist innen mit Schneckengängen b besetzt resp. fest verbunden. Von dem linken Trommelende nach dem rechten Trommelende nimmt die Ganghöhe der Schneckenwindungen immer mehr ab, die Trommel a ist schräg gelagert, und zwar liegt das linke Ende mit den höheren Schneckengängen tiefer und ist verstellbar eingerichtet. Die Bewegung der Trommel ist eine zweifache, eine drehende und eine hin- und hergehende. Die Trübe wird durch ein Rohr bis beinahe an das Ende der Trommel eingeführt. Das andere Rohr dient zur Zuführung des Klarwassers.

Sobald nun die Maschine zur Arbeitsleistung mittels der Riemenscheibe in Bewegung gesetzt wird, wird die Trommel a durch die entsprechende Vorrichtung in eine drehende und schüttelnde Bewegung versetzt, so daß die darin befindliche, sich mitdrehende Schnecke das sich absetzende Material in der Richtung von links nach rechts nach aufwärts fördert. Die aus der Neigung und Ganganordnung sich ergebende Strömung der Trübe findet dagegen von rechts nach links, also in entgegengesetzter Richtung abwärts statt. Die Trübe wird durch das Rohr k eingeführt. Sobald nun die Trübe auf den Flüssigkeitsspiegel auftrifft, werden die in ihr enthaltenen



spezifisch schweren Teilchen sofort das Bestreben haben, auf den Boden zu sinken, während die spezifisch leichteren Teilchen von der Strömung erfaßt, mitgerissen und mit den im Wasser gelösten Bestandteilen nach links unten ausgetragen werden. Einzelne

spezifisch schwere Teilchen, welche auch von der Strömung erfaßt werden sollten, finden in den unterhalb der Aufschlagstelle links noch befindlichen Gängen der Schnecke Gelegenheit, unter etwaigem Auftreffen auf die Scheidewände zu Boden zu sinken. Beim Auftreffen der Trübe auf den Flüssigkeitsspiegel wird naturgemäß nicht gleich der ganze Staub von der Strömung aufgenommen und fortgeführt, sondern ein gewisser Teil sinkt mit den sehwereren Teilchen zu Boden. Infolge der Drehung der Trommel a in dem angegebenen Sinne wird nun das abgesetzte Material nach rechts aus dem Bereiche der Trübezuflußstelle fortgeführt und bekommt in den höher gelegenen Gängen Gelegenheit, sich entsprechend der Verschiedenheit der Materialien zu scheiden. Infolge der schüttelnden Bewegung der Trommel kommt nun das Material nie völlig zur Ruhe, sondern es wälzt sich immer am Trommelumfange ab; hierdurch wird die Scheidung der Materialien ganz erheblich erleichtert. Die schweren Teilchen finden immer mehr Gelegenheit, sich zu Boden zu setzen, und die leichteren Teile steigen an die Oberfläche. Bei der Förderung des Materials nach rechts oben nimmt die Förderung immer mehr ab, da die Ganghöhe immer kleiner wird, so daß im wesentlichen nur das untere Material, also die schwereren Teilchen oder die nicht im Wasser löslichen Teilchen weitergefördert werden, während das andere obenauf schwimmende Material über die Schneckengänge hinüber fällt und von dem aus dem Rohr q zugeführten reinem Wasser mitgerissen und abgeschwemmt wird. Dieser Vorgang wiederholt und steigert sich im Sinne zunehmender Trennung, bis schließlich am rechten Ende der Trommel das gröbere Material austritt. Das abgeschwemmte Material fließt am linken unteren Ende der Trommel ununterbrochen ab.

## Kalzinieren.

Eine chemische Veränderung erleiden gewisse Erdfarben durch das Kalzinieren (Brennen). Diese Operation besteht in einem Erhitzen der betreffenden Rohmaterialien für sich, oder mit Oxydations- bezw. Reduktionsmitteln gemischt, in geeigneten Vorrichtungen.

Beim Kalzinieren treten stets chemische Veränderungen der betreffenden Rohmaterialien auf, durch welche in vielen Fällen eine Änderung der Farbe herbeigeführt wird. Andererseits bringt dieser Prozeß physikalische Änderungen des Materials mit sich, welche nicht selten eine Vermehrung der deckenden Kraft der betreffenden Erdfarbe zur Folge haben. Der Kalzinierung werden vor allem die zahlreichen Eisenoxydhydrate und basischen Ferrisulfate gern unterzogen. Ferner jene Rohmaterialien, welche neben Eisenoxydhydrat noch Manganoxydhydrat bezw. letzteres neben ersterem enthalten, wie z. B. die verschiedenen Umbraarten.

Die zum Kalzinieren verwendeten Vorrichtungen sind zumeist Flammöfen mit ebener Sohle.

Das Durcharbeiten des Materials während des Glühprozesses erfolgt in manchen Fabriken seitwärts durch entsprechende Öffnungen mittels eiserner Krücken.

## Weiße Erdfarben. Schwerspat.

Der Schwerspat ist Bariumsulfat ( $BaSO_4$ ) von verschiedener Reinheit. Er findet sich an vielen Orten Deutschlands und Österreichs in größeren Mengen im Urgebirge oder vulkanischen Gestein und bildet, je nach der Art des Vorkommens, wohlausgebildete Kristalle von weißer Farbe oder schwach gelblich bis rötlich gefärbte Stücke.

Die von der Gangart befreiten Stücke werden vorerst auf Brechmaschinen oder Kollergängen zerkleinert, dann auf Mahlgängen vermahlen, bis der nötige Feinheitsgrad erreicht ist.

Da die meisten Schwerspatsorten hierbei ein mehr oder weniger gelblich gefärbtes Pulver ergeben, wird dasselbe häufig mit blauen Farbstoffen (Ultramarin) geschönt; man erkennt einen solchen Zusatz daran, daß die Farbe des Pulvers beim Befeuchten mit verdünnter Salzsäure gelbstichig wird.

Der im Handel vorkommende gepulverte Schwerspat (Sorten: Blüten-(Flora-)Spat und I, II rötlich oder gelblich) hat ein spezifisches Gewicht von 3,9 bis 4,53 und eine sehr geringe Deckkraft, weshalb er selten für sich allein als Farbe verwendet wird. Dagegen findet der feinstgemahlene, durch Behandeln mit Salzsäure und Waschen von Eisenoxyd befreite Schwerspat als Bestandteil der Streichmasse für matte photographische Barytpapiere Verwendung.

Schwerspat wird ferner als Zusatz zu verschiedenen bunten Mineralfarben, als Substrat bei der Herstellung von Farblacken usw. benutzt. Schwerspat erfordert als Ölfarbe, um die Konsistenz gewöhnlicher Ölfarben zu erhalten, nur wenig Firnis (etwa  $8^{\,0}/_{0}$ ). Man benutzt daher Zusätze von Schwerspat bei jenen Farben, welche viel

Firnis benötigen, um die Firnismenge, welche diese bedürfen, herabsetzen zu können.

Die Prüfung des Schwerspates geschieht durch Auskochen einer gewogenen Menge mit Salzsäure, Zusatz von Wasser, Filtrieren, Trocknen, Glühen und Wägen des Rückstandes (Bariumsulfat). — Das Filtrat wird auf Schwefelsäure (von einem eventuellen Gehalte an Gips herrührend) mit Bariumchlorid (weißer Niederschlag) und eine Probe durch Zusatz von Ferrocyankalium auf Eisen (blauer Niederschlag) geprüft.

Ein Ultramarinzusatz gibt sich beim Übergießen der Probe mit Salzsäure, außer durch die Farbänderung (siehe oben) durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff kund; ein solcher Zusatz läßt sich übrigens auch mit der Lupe leichte konstatieren.

Eine praktische Probe auf die Reinheit von Schwerspat besteht darin, daß man das auf einer Glasplatte fein verteilte Pulver mit Terpentinöl befeuchtet. Im Fall das Material rein ist, erhält man eine farblose durchscheinende Masse, andernfalls treten Färbungen, welche trocken kaum erkennbar sind, deutlich hervor (Zerr und Rübenkamp¹).

### Gips.

Synonyma: Schwefelsaurer Kalk, Leichtspat, Pearl hardening, Annalin, Federspat.

Der in der Natur als Marienglas, Alabaster, Fasergips und als Gipsstein, in welch letzterer Form er zuweilen mächtige Lager bildet, vorkommende Gips ist Kalziumsulfat ( $CaSO_4$ ); er enthält 2 Moleküle Kristallwasser, welche er beim Erhitzen ganz oder zum Teil verliert (gebrannter Gips).

Gepulverter, mit Wasser zu einem Brei angerührter gebrannter Gips nimmt, wenn er nicht zu stark erhitzt wurde, wieder Wasser auf, und der Brei erstarrt dabei. Wird der Gips über 200° erhitzt, so verliert er diese Eigenschaft (totgebrannter Gips, Annaline). Das Brennen des Gipssteines geschieht in Schachtöfen. Der gebrannte Gips dient in erster Linie zum Abformen von Gegenständen, dann als Mörtel und dergl.; totgebrannter Gips wird als Papierfüllmittel²), ferner als Zusatz zu Papierstreichmassen usw. benutzt. Als Druckfarbe findet er direkt keine Verwendung.

<sup>1) &</sup>quot;Handb. d. Farbenfabrikation" 1906, S. 515.

<sup>2)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. I, "Das Papier", S. 71.

### Kreide.

Synonyma; Spezialsorten: Wienerweiß, Marmorweiß, Pariserweiß, Schlämmkreide, Champagner-, Kölner-, Pariserkreide, Blanc de Briançon, Blanc de Meudon, Blanc de Rouen, Blanc de Troyes, Blanc d'Orleans, Blanc minerale, Bologneserkreide.

Die natürlich vorkommende Kreide ist ihrer Hauptmenge nach Kalziumkarbonat und bildet an vielen Stellen der Erde mächtige Massen (Kreidefelsen von England, Rügen, Frankreich). Die rohe Kreide ist in der Regel durch größere oder geringere Mengen von Ton, Mangan und Eisenoxyd usw. verunreinigt; sie wird durch verschiedene Verwitterungs- und Schlämmprozesse gereinigt und in den graphischen Gewerben als Putz- und Poliermittel, aber nicht selbständig als Druckfarbe verwendet.

Die unter der Bezeichnung Bologneserkreide von Italien in den Handel gelangende leichte, sehr reine Kreide, welche auch als Poliermittel für Gold- und Silberwaren Verwendung findet, wird als Zusatz zu Druckfarben empfohlen, um beim Farbendrucke den unangenehmen Firnisglanz (Speckglanz) zu vermeiden und ein rascheres Drucken zu ermöglichen. Bologneserkreide verhindert auch das Aneinanderkleben der Drucke 1). Man kann bis 1/5 der Farbe Kreide zusetzen. Durch solche Zusätze kann zuweilen auch das "Abstoßen" der Farbe vom Papier bei Verwendung gewisser glasiger Papiere im Steindruck vermieden werden 2). Bologneserkreide dient ferner zum Abreiben von Farbdrucken, z. B. der Drucke von der Gelbdruckplatte (Chromgelb) im Dreifarbendruck, wenn zu "saftig" gedruckt wurde und nach dem Trocknen die nächste Farbe nicht angenommen bezw. abgestoßen wird. Für einen später aufzubringenden Bronzedruck wird ein Gemenge von gleichen Teilen Bologneserkreide und Magnesia (siehe diese) empfohlen 3).

Die unter dem Namen "Pariserweiß" in England bekannte Farbe ist gepulverter, feinst gemahlener Kalkspat und wird heute in der Farbenfabrikation höchstens als Zusatzmittel für Chromgrün verwendet, welch letzteres ziemlich große Zusätze von Pariserweiß verträgt.

Gebrannt liefert Kalkspat und Marmor einen sehr reinen Kalk, welcher bei Herstellung gewisser Farblacke zur Fällung von Tonerdesulfat benutzt wird. Ein ähnliches Präparat, das aus Muschelschalen gewonnen wird, führt den Namen "Perlweiß".

<sup>1) &</sup>quot;Freie Künste" 1902, S. 104.

<sup>2) &</sup>quot;Freie Künste" 1901, S. 354.

<sup>3) &</sup>quot;Allg. Anz. f. Druckereien" 1906.

#### Talk.

Synonyma: Talkum, venezianische Kreide, spanische Kreide, Federweiß.

Der Talk ist ein Magnesiumsilikat,  $3(Mg\,O\,Si\,O_2)\,Si\,O_2\,H_2\,O;$  er kommt als Mineral in ziemlichen Mengen vor, wird, nach entsprechender Vorzerkleinerung, auf Naßmühlen gemahlen und als weißes, sich fettig anfühlendes, zartes Pulver in den Handel gebracht.

Der Talk findet bei Herstellung der Pastellstifte, ferner in den graphischen Druckgewerben als Einstaubpulver für frische Drucke, um das Abfärben zu verhindern, zum Einreiben der schmutzig gewordenen Stäbe, Schnüre und Gummirollen des Selbstanlegers, ferner der Hände des Arbeiters, um bei schweißenden Händen das Beschmutzen der Drucke zu verhindern, zum Einstauben doppelseitiger Drucke, zum Vermengen mit Staubfarben, um das Anhaften derselben am reinen Papier zu verhindern, usw. Verwendung.

### Weißer Ton.

Synonyma: Pfeifenton, Porzellanerde, Kaolin, weißer Bolus, China Clay, Walkererde.

Weißer Ton ist kieselsaure Tonerde von wechselnder Zusammensetzung. Kaolin entsteht durch Verwitterung des Feldspates und kommt an vielen Orten in großen Lagern vor. Er bildet weiße, fettige Stücke, welche sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lassen.

Verwendung findet der weiße Ton in der Papierfabrikation als Füll- und Streichmittel 1) und als Substrat bei der Herstellung von Farblacken. Für letzteren Zweck eignen sich sogen. "magere" Tone besser als "fette". Sie sollen rein weiß gefärbt sein, sich im Wasser rasch und gleichmäßig verteilen, gut anfärben und leicht auswaschen lassen.

Ein Zusatz von Kaolin zu trockenen Farben ist schon aus dem Grunde nicht zu empfehlen, weil solche Farben, mit Firnis gerieben, schlecht trocknende Schichten geben <sup>2</sup>). Dagegen wirkt ein Tongehalt bei Leimfarben für gestrichene Papiere, Tapetendruck usw. sehr günstig.

## Gelbe und braune Erdfarben. Oeker.

Die in der Natur vorkommenden Ockerarten sind Verwitterungsprodukte älterer feldspat- und eisenoxydhaltiger Gesteinsarten, alsc

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. I, "Das Papier", S. 71 bezw. 97.

<sup>2)</sup> Zerr und Rübenkamp, a. a. O. S. 153.

im wesentlichen Tone bezw. Mergel, welche infolge ihres Gehaltes an Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, Manganoxyden usw. mehr oder weniger stark gefärbt erscheinen.

Man gewinnt die Ockerfarben bergmännisch; als Hauptproduktionsländer gelten Italien, Frankreich, Deutschland (der Harz und Thüringen), Österreich (Böhmen) und England 1).

Nach der Färbung unterscheidet man gelbe Ocker, welche als färbenden Bestandteil Eisenoxydhydrat enthalten, und rote Ocker, welche neben diesem, Eisenoxyd in wechselnder Menge führen.

Die gelben Ocker finden sich an vielen Orten und kommen auch im Handel unter den verschiedensten Bezeichnungen, wie Goldocker, Satinober, Gelberde, Goldsatinober, Chinesischgelb, Oxydgelb, Bronzeocker usw. vor.

Die natürlichen roten Ocker stehen ihrer Farbe nach zwischen den gelben Ockerfarben und den reinen Eisenoxydfarben und spielen in den graphischen Gewerben eine untergeordnete Rolle, da durch Kalzinieren der gelben Ocker viel schönere Töne und geeignetere Farben erzielt werden. Zu den natürlichen roten Ockern gehört der rote Bolus (Rötel, roter Ton, armenische Erde, Siegelerde, Rotkreide), ein durch Eisenoxyd rotgefärbter Ton, welcher als Druckfarbe keine Verwendung findet, ferner das Neapelrot (Terra Pozzuoli), welches zu Malzwecken verwendet wird, das echte Venezianischrot, die Terra rossa u. a.

Zum Zwecke der fabrikmäßigen Darstellung der verschiedenen Ockerfarben werden die Rohprodukte, wie sie der Bergbau zutage fördert, von Verunreinigungen (Erde, Gestein usw.) sorgfältig befreit und hierauf durch Lagern im Freien, in den nördlichen Ländern Europas überdies durch Ausfrieren vorbereitet.

Durch diese Behandlung wird das Material der feinen Zerkleinerung zugänglicher gemacht; diese wird in Pochwerken und darauf in Naßmühlen durchgeführt und durch verschiedene Schlämmprozesse gefördert. Das genügend feine Schlämmprodukt wird mechanisch von der Hauptmenge Wasser befreit und getrocknet, worauf die lufttrockene Ware nochmals auf Trockenmühlen gemahlen und gesichtet wird.

Behufs "Nuancierung" und um den Farben erhöhte Brillanz zu geben, werden dieselben häufig einem Röstprozesse unterworfen, sie werden kalziniert, gebrannt (siehe S. 28).

Über die Gewinnung der gelben und braunen Erdfarben siehe S. 36.
 Valenta, Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. III. Bd.

Die verschiedenen Farbsorten, welche auf diese Weise aus den Ockern gewonnen werden, kommen unter diversen Namen, wie Chinesischbraun, Mahagonibraun<sup>1</sup>), römischer Ocker, Ockerbraun, Vandyckbraun<sup>2</sup>), Eisenorange, Ockerbronze usw., im, Handel vor.

Durch das Brennen werden die in den Ockern vorhandenen organischen Bestandteile zerstört, und das Eisenoxydhydrat geht in Eisenoxyd über; trotzdem zeigen die gebrannten Ocker niemals eine rein rote Farbe, sondern stets einen Stich ins Braune. Dies rührt von dem Gehalte der gelben Ocker an Manganoxydhydrat her, das beim Brennen in braunes Manganoxyd übergeht.

Das Brennen bewirkt häufig eine nicht unbedeutende Erhöhung der Deckkraft und des spezifischen Gewichtes. Auch die Trockenfähigkeit der Ockerfarben wird dadurch günstig beeinflußt. Ocker, welche größere Mengen Kalziumkarbonat enthalten, das beim Brennen in Kalziumoxyd übergeht, zeigen, frisch gebrannt, die Eigenschaft, mit Firnis gerieben, langsam trocknende, unbeständige Schichten zu geben, indem der Firnis sich mit dem Kalziumoxyd verbindet. wobei Kalkseifen entstehen. — Beim Liegen solcher Farben an der Luft geht das Kalziumoxyd in Karbonat über, und die oben beschriebene Erscheinung tritt nicht mehr auf.

Die Ocker erfordern etwa  $^1/_3$  bis  $^1/_2$  ihres Gewichtes an Bindemitteln bei Herstellung von geriebenen Farben.

Prüfung. Ocker löst sich in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen unter Bildung einer gelben Lösung zum Teil auf. Der hierbei verbleibende Rückstand ist meist fast weiß und undurchsichtig (Unterschied von Sienabraun siehe dieses). Beim Übergießen des angefeuchteten Pulvers mit Salzsäure soll dasselbe nicht aufbrausen (Gegenwart von Kalziumkarbonat). An Wasser soll der Ocker keine beträchtlichen Mengen Substanz abgeben (Gegenwart von Gips). Beim Glühen im Glasrohre soll guter Ocker nur Wasser, aber keine brenzlichen Produkte abgeben (Gegenwart bituminöser Substanzen).

## Terra di Siena (Sienabraun).

Diese Farbe (Siena, Terre ombre, italienische Erde)<sup>3</sup>), gehört sowohl bezüglich ihres Aussehens als auch ihrer Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Mit diesem Namen werden auch aus Sienabraun und Umbra hergestellte Farben bezeichnet.

<sup>2)</sup> Ünter dieser Bezeichnung werden auch Kasslerbraun und Florentinerbraun (Ferrocyankupfer) in den Handel gebracht ("Mitteil. f. Malerei" 1912, XXIX, S. 48).

<sup>3)</sup> Kommt auch als Mahagonibraun in den Handel.

nach zu den Ockerfarben. Sie wird an verschiedenen Orten, insbesondere zu Toskana, ferner in Deutschland am Harz, durch Tagebau gewonnen und bildet harte, dunkel- bis gelblichbraune Stücke von meist muscheligem Bruche, die, fein zerrieben, ein gelbes bis bräunliches Pulver liefern. Die Terra di Siena besteht der Hauptmenge nach aus Eisenoxydhydrat und erleidet daher auch beim Brennen eine sehr bedeutende Veränderung, indem sich die Farbe in eine braune oder rötlichbraune bis tief dunkelrote umwandelt. Terra di Siena besitzt gegenüber den übrigen Ockerfarben sowohl im gebrannten als auch im ungebrannten Zustande eine größere Lasurfähigkeit bezw. geringe Deckkraft. Sie unterscheidet sich von den gelben Ockern durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure. Dabei hinterläßt sie nur einen geringen Rückstand von unlöslichem Ton, während sich gallertartige unlösliche Kieselsäure abscheidet.

Terra di Siena trocknet, mit Firnis gerieben, nicht besonders gut. Die Schichten solcher Ölfarben dunkeln nach. Nach Angaben eines Praktikers erfordern 60 Teile Siena 40 Teile Firnis, wenn es sich um Buchdruck- und 32 bis 33 Teile Firnis, wenn es sich um Steindruckfarben handelt. Ungebrannte Siena erfordert mehr Firnis, als gebrannte<sup>1</sup>). Die so hergestellten Farben finden im Buch- und Steindruck vielfach Anwendung, auch Gemische mit Farblacken dienen zu diesem Zwecke; bei letzteren Farben bildet die Terra di Siena zumeist das Substrat für den betreffenden gefällten Teerfarbstoff. Dies ist z. B. bei dem "Akajoulack", welcher im Buch- und Steindrucke sehr häufig verwendet wird, der Fall.

### Umbra, Umbraun.

Umbra (kölnische, sizilianische, türkische, cyprische Erde²) ist ein aus manganhaltigen Eisenerzen durch Verwitterung derselben entstandenes Produkt, welches in Bezug auf Zusammensetzung den eigentlichen Ockerfarben, abgesehen vom größeren Mangangehalte, sehr nahe kommt. Die Umbra findet sich in ziemlichen Mengen, außer an den Fundorten der echten cyprischen oder italienischen Umbra in Deutschland, Frankreich und anderen Ländern. Im rohen

<sup>1)</sup> Über die zur Herstellung von Malerfarben für einzelne Pigmente erforderlichen Mengen von Leinöl siehe A. Eibner, Materialienkunde 1909, S. 404.

<sup>2)</sup> Kastanienbraun, Jakarandabraun, Kesselbraun und Samtbraun sind gleichfalls Umbrafarben. "Mitteil. f. Malerei", XXIX (1912), S. 48.

oder geschlämmten Zustande zeigt die Umbra eine hellrötliche bis grünlichbraune Farbe; die gebrannte Umbra ist lebhaft rotbraun bis dunkelbraun gefärbt und besitzt eine den beschriebenen Ockerfarben ähnliche Deckfähigkeit.

Die echte "cyprische Umbra" ist heute nur mehr in relativ geringer Menge am Markte erhältlich, und es werden unter dieser Bezeichnung sowie unter der für dasselbe Produkt üblichen Bezeichnung "italienische Umbra" andere Umbrasorten sowie verschiedene aus bräunlichen Ockern mit Schwarz erzeugte Gemische in den Handel gebracht.

Heute werden auch die aus gewissen weichen erdigen Braunkohlen gewonnenen braunen Farben, welche als Kasselerbraun (Kesselbraun, Kohlebraun) im Handel erhältlich sind, häufig fälschlich als Umbra bezeichnet. Diese Produkte unterscheiden sich von der echten Umbra durch ihre Löslichkeit in Alkalien 1).

Umbra kommt sowohl gebrannt als auch ungebrannt in den Handel. Die Farbe der ersteren Sorten ist wesentlich feuriger, und es werden besonders feurig gebrannte Umbrasorten als Mahagonibraun, Kastanienbraun, Samtbraun, Mangansamtbraun in Form eines feinen Pulvers oder von Hütchen auf den Markt gebracht.

Prüfung. Echte Umbra gibt im einseitig geschlossenen Rohre keine brenzlichen Produkte, während dies bei Kasselerbraun der Fall ist. Mit Salzsäure behandelt liefert die Umbra Chlor.

Bezüglich der Gewinnung der gelben und braunen Erdfarben in Deutschland und Italien sei auf eine Publikation der "Deutschen Industrie-Zeitung" und auf einen Artikel in der "Papier-Zeitung" verwiesen, welchen Publikationen wir nachfolgendes entnehmen:

In der Nähe von Saalfeld in Thüringen wird die dort gegrabene Ockererde durch Ausfrierenlassen der weiteren Zerkleinerung zugänglicher gemacht. Die schwieriger zerreibbare Erde wird unter einem Stampfwerk zerkleinert und abgeschlämmt, oder erst auf entsprechende Korngröße gebracht und auf Naßmühlen zermahlen und geschlämmt. Der größte Teil der Farben wird aber ohne weitere vorbereitende Arbeiten dem Schlämmen

I) Kasselerbraun besteht nach H. Bornträger fast völlig aus Huminsäure. Daher sollen gute Sorten dieses Pigmentes, welches als Holzbeize vielfach verwendet wird (Körnerbeize, Nußholzbeize), mit der 200fachen Menge zweiprozentiger Kalilauge kochend I Stunde behandelt, nach dem Filtrieren und Auswaschen nur höchstens 2% Rückstand geben. "Österr. Chem.-Ztg." 1900, S. 294.

unterworfen. Zu diesem Zwecke wird das Material mit der nötigen Menge Wasser in einen Zylinder von 1,5 m Höhe und 0,75 bis 1 m Durchmesser, welcher eine vertikale, mit Rührern versehene Achse besitzt, gebracht. Der mit dieser Maschine erhaltene dünne Schlamm läuft durch ein oben seitlich angebrachtes Rohr ab, die groben Teile fallen zu Boden und werden von Zeit zu Zeit entfernt. — Der Schlamm wird dann in Absatzbottiche geleitet und in der S. 25 geschilderten Weise weiter behandelt. Die Entwässerung der schlecht absetzenden Ocker geschieht unter Umständen auch durch Abpressen in Filterpressen, seltener werden zu diesem Zwecke Zentrifugen (siehe S. 43) verwendet. Das Fertigtrocknen wird auf Brettern, welche sich auf Trockengerüsten im Freien befinden, durchgeführt. Zum Pulverisieren des getrockneten Ockers dienen gewöhnliche Mühlen, ferner Kugelmühlen und Kollergänge (siehe S. 20ff.), zum Sichten und Sortieren Sichtmaschinen (siehe S. 24).

Nach den Ausführungen der "Papier-Zeitung") besaß die Firma Enrico Ganni 1898 eine der größten Erdfarbenfabriken Italiens, welche verschiedene Ocker, Terra di Siena und türkische Umbra als Hauptwaren in den Handel brachte.

"Die Erden und Ocker kommen aus einem Bezirk in der Nähe von Monte Amiata, Provinz, Grosseto. Wenig findet sich davon in der Provinz Siena, und gar nichts in der Nähe der Stadt Siena selbst, welche den Erden den Namen gegeben hat. Der gelbe Ocker wird durch Tagbau gewonnen, die Siena-Erden liegen unter der Erdoberfläche in folgenden drei Schichten: Obere Schicht oder Bolo di Terza (dritte Qualität), mittlere Schicht oder Bolo di Seconda (zweite Qualität), untere Schicht oder Bolo di Prima (erste Qualität).

Außerdem wählt man von der ersten Qualität besonders schöne und lebhaft gefärbte Stücke aus und bezeichnet diese ausgewählte Erde als "Spurgo di Bolo' oder "Giallone". Im deutschen Handel wird diese Sorte als "Elekta" bezeichnet. Im rohen Zustande zeigen die Erden verschiedene Abstufungen von Gelb, nach dem Brennen werden sie rot. Man häuft die Erden, die etwa 70 bis 80 % Feuchtigkeit enthalten, neben der Grube auf und läßt sie an der Sonne trocknen. Die Ocker werden in Behältern gewaschen, durch welche Wasser fließt. Grubenarbeit wird nur in den Sommermonaten, wo die Ocker an der Sonne getrocknet werden können, betrieben. Gebrannt wird in der Nähe der Gruben das ganze Jahr hindurch; als Brennstoff diente Holzkohle, welche dort billig zu haben war. In den Farbwerken in Livorno wird die gebrannte oder rohe Erdfarbe zu einem feinen Pulver gemahlen. Die Erdfarben werden in vier Formen versandt: 1. Ungebrannt und ungemahlen, 2. gebrannt und ungemahlen, 3. ungebrannt und gemahlen 4. gebrannt und gemahlen.

Die 'türkische Umbra' wird von Cypern in großen italienischen Segelschiffen mit sehr billiger Fracht eingeführt und für geringe Miete in gewöhnlichen Lagerhäusern aufbewahrt, die noch aus jener Zeit stammen, wo Livorno der Hauptstapelplatz des Mittelmeeres war. Man unterscheidet dreierlei Arten türkischer Umbra: 1. helle, 2. dunkle, 3. sehr dunkle, die

<sup>1) 1898 (</sup>II.), S. 2148.

man gewöhnlich schwarz nennt. Eingeführt wird nur rohe, d. h. ungebrannte Umbra. Diese wird vor dem Brennen sehr sorgfältig von unreinen Stücken und fremden Beimischungen gesäubert. Das Brennen der Umbra geschieht in etwas anderer Weise als bei den Erden und Ockern. Man knetet die Umbra zu Kugeln von Melonengröße und röstet diese auf eisernen Herden. Zuweilen wird jedoch die Umbra auch nur in Haufen gebrannt, wie die anderen Erden. Im Jahre 1897 wurden 721 Tonnen türkischer Umbra einund 555 Tonnen ausgeführt, also nahezu alles, was nach der Zubereitung übrigblieb.

"Sardinische Ocker", sowohl gestreifte wie einfarbige, werden ebenfalls eingeführt und zubereitet, doch ist deren Güte weit geringer als die der toskanischen. Auch sardinische Manganerze werden in geringen Mengen zu Farben aufbereitet."

An dieser Stelle sollen auch noch gewisse ockerartige Pigmentfarben, welche gewöhnlich als "Schlammocker" bezeichnet werden, Erwähnung finden, obwohl diese Farben eigentlich den künstlichen Mineralfarben beizuzählen wären. Hierher gehört unter anderen der sich beim Abdampfen der Alaunlaugen absetzende Alaunschlamm, der aus den Vitriollaugen sich abscheidende Vitriol- oder Grubenocker usw. Diese stets schwefelsäurehaltigen Produkte, welche in ihrer Zusammensetzung der Terra di Siena nahestehen, gehen beim Glühen in Eisenoxyd über.

Die verschiedenen Ockerfarben werden häufig mit Teerfarben geschönt. Durch inniges Vermischen der verschiedenen braunen Erdfarben unter sich oder mit diversen künstlichen Mineralfarben werden Farben erhalten, welche unter den Namen "Rehbraun" (Mischung von Ocker mit gebrannter Umbra), Bronzebraun (ungebrannte Umbra und Chromgelb), Chromocker (Chromgelb mit Ocker) usw. zu Druckzwecken verwendet werden.

# Grüne Erdfarben. Grünerde.

Synonyma: Veronesererde, Tirolergrün, sächsische Erde, Steingrün, Böhmische Erde, Seladongrün, Cyprischgrün.

Grünerde findet sich auf Cypern, in Italien und Böhmen in sehr reiner Form, mehr oder weniger verunreinigt an vielen anderen Orten. Die Grünerde ist ein Verwitterungsprodukt der Augite und bildet im rohen Zustande feuchte tonige Massen von verschiedener Färbung; die reinsten Sorten sind roh bläulichgrün gefärbt. Die Aufbereitung der rohen Grünerde, wie jene der Augite

geschieht durch Trockenmahlung und Schlämmen. Grünerde wird als Malerfarbe (Normalfarbe) in der Ölmalerei verwendet. In den Drucktechniken wird sie direkt nicht oder nur in sehr geringem Maße zur Herstellung von Druckfarben benutzt, wohl aber dient sie als Substrat bei Herstellung von Teerfarblacken. Manche derartige Lacke, welche durch Anfärben von gewissen Grünerden, die Silikate von stark saurem Charakter darstellen, mit basischen Farbstoffen, z. B. Diamantgrün (Agfa), bereitet werden, besitzen eine sehr gute Lichtechtheit, welche den übrigen Farblacken derselben Gruppe nicht eigen ist. (Siehe Farblacke aus Teerfarbstoffen.)

Das durch Pulvern, Mahlen und Schlämmen von Malachitabfällen gewonnene "Berggrün" ist basisch kohlensaures Kupfer und als Ölfarbe ebenso wie als Wasserfarbe wenig ausgiebig und haltbar.

## Künstliche Mineralfarben.

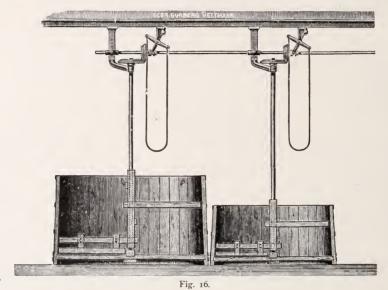
Unter künstlichen Mineralfarben verstehen wir Farben, welche auf chemischem Wege durch Umsetzung bezw. Zersetzung der betreffenden anorganischen Materialien erhalten werden.

Die Fabrikation der meisten hierher gehörigen Farben, wie auch der meisten in den folgenden Kapiteln zu besprechenden künstlichen organischen Farben, geschieht in der Weise, daß durch Umsetzung verschiedener, in Wasser gelöster Verbindungen die Farbe als unlöslicher Niederschlag ausgeschieden wird. Die Feinheit der hierbei erhaltenen Niederschläge ist von verschiedenen Faktoren (Verdünnung der Lösungen, Temperatur, Art der Mischung usw.) abhängig. Die Operationen, welche bei Herstellung von künstlichen Mineralfarben, sowie bei jenen von diversen Farblacken aus löslichen organischen Farbstoffen ausgeführt werden, bestehen in der Fällung des Farbstoffes, dem Auswaschen, Filtrieren, Abpressen, Trocknen, Mahlen usw. Hierbei wird im allgemeinen in folgender Weise vorgegangen.

Die Fällung wird zumeist in sehr geräumigen Gefäßen (Holzbottichen) vorgenommen. Dieselben haben gewöhnlich einen Fassungsraum von 3 bis 5 cbm und darüber und sind auf der Vorderseite mit übereinander angebrachten Bohrlöchern versehen, welche mit Holzzapfen verschlossen gehalten werden. Jeder Bottich ist mit Dampfschlange und Wasserleitung ausgerüstet.

Die Fällung wird unter fortwährendem Umrühren mit Handrührern oder unter Benutzung von (aushebbaren) maschinellen Rührvorrichtungen (Fig. 16), zuweilen auch unter Einblasen von Luft mittels geeigneter Vorrichtungen (Körtingsches Luftstrahlgebläse und dergl.) vorgenommen und hierauf nach erfolgter vollkommener Fällung der Niederschlag absetzen gelassen<sup>1</sup>).

Zum Zwecke der Entfernung der die bei der Umsetzung entstandenen löslichen Salze enthaltenden, meist wertlosen Flüssigkeit wird, nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, der über demselben befindliche Zapfen aus der Bohrung entfernt und die Lösung abgelassen. Man schließt hierauf die Öffnung wieder, füllt



Wasser nach, rührt gut um und wiederholt das Ablassen usw., bis der Niederschlag ausgewaschen ist.

Das Auflösen der zur Fällung verwendeten Salze geschieht gewöhnlich in über den Fällungsgefäßen angeordneten kleineren Bottichen, und zwar in möglichst heißem Wasser.

Die zur Erwärmung dienenden Dampfschlangen sollen nicht aus Eisen, sondern entsprechend ihrem Verwendungszwecke aus

<sup>1)</sup> Auf die Gewinnung von Körperfarben auf dem Wege der Fällung in äußerst fein verteiltem Zustande erhielt C. Knueppel ein Deutsches Reichs-Patent (Nr. 189269). Nach demselben werden die zur Fällung dienenden Salzlösungen durch ein in den Fällungsbehälter eingesetztes, mit unter 90 gekreuzten Ausläufen versehenes Rohr mit Luft eingeblasen und die verteilende Wirkung eventuc!! durch Zusatz einer Oleïn-Alkohollösung zur betreffenden Salzlösung erhöht ("Chem. Zentralbl." 1908, [I] S. 82).

Kupfer, Blei oder Zinn hergestellt sein und sich ausheben lassen. Die Salzlösungen müssen zuweilen von verunreinigenden Sand- oder Holzteilchen befreit werden. Dies geschieht am einfachsten dadurch, daß man sie durch Siebe, Filtertuch und dergl. in den betreffenden Fällungsbottich laufen läßt.

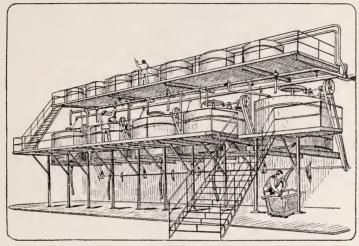


Fig. 17.

In Fig. 17 ist die Fällungsanlage der modern eingerichteten Druckfarbenfabrik A. H. Ott in Wien dargestellt. Die in der oberen Etage befindlichen Bottiche sind zur Aufnahme der Lösungen bestimmt.

Die großen, mit Rührwerken vorsehenen Bottiche der ersten Etage dienen zur Fällung und zum Auswaschen der Niederschläge usw.

Die ausgewaschenen und abgesetzten Farben enthalten ziemlich große Wassermengen und müs-

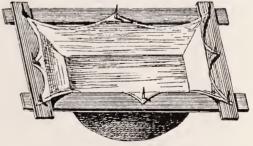
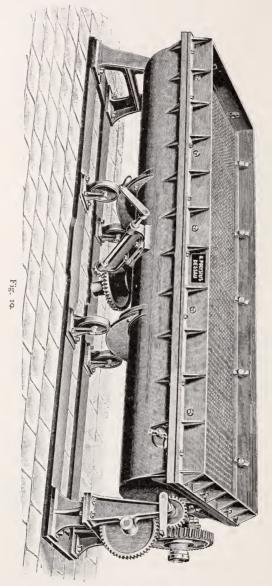


Fig. 18

sen, ehe man sie formen und trocknen kann, von dem größten Teile dieses Wassers befreit werden; dies geschieht durch den Prozess des Filtrierens und jenen des Abpressens. Man rührt die ausgewaschene Farbmasse um und bringt sie auf das Filter. Als solches dient Filterstoff von verschiedener Feinheit, je nach der Feinheit des zu filtrierenden Materials. Derselbe wird entweder in einem Tenakel

(siehe Fig. 18) befestigt, oder es wird ein Weidenkorb damit ausgeschlagen (siehe Fig. 17), was billig und praktisch ist. Auch Saug-



vorrichtungen werden mit Vorteil verwendet, um den Prozess des Filtrierens zu beschleunigen. -Eine derartige einfache Filtriervorrichtung besteht z. B aus einem flachen Kasten mit abgerundeten Ecken und doppeltem Boden. Raum über dem Siebboden ist mit dem Filtertuche ausgeschlagen, welches auf dem Siebboden aufliegt. Der auf das

Filtertuch gebrachte Farbenbrei läßt das überschüssige Wasser durch den Siebboden abfließen. Die Raschheit des Abfließens wird durch eine Nutschpumpe, welche die Luft aus dem Raume zwischen beiden Böden aussaugt, gefördert.

Eine kippbare Nutschvorrichtung von Polysius in Dessau mit Tuchspannung und Ablaßhahn ist in Fig. 19 abgebildet.

Auch Filterpressen und Zentrifugen finden zur Entwässerung der Farbniederschläge

eine zwar ziemlich häufige, aber keineswegs allgemeine Anwendung. Die Filterpressen (siehe Fig.  $20)^1$ ) werden zum Entwässern von

<sup>1)</sup> Beschreibung siehe dieses Werk, Bd. II, S. 44.

Berlinerblau, Chromgelb, Chromorange, Bleiweiß, Blanc fixe, Lackfarben usw. benutzt. Zu diesem Zwecke sind Rahmenpressen mit holzverkleideten Kopfstücken und Einsätzen aus Holz beliebt¹), weil bei deren Verwendung Verunreinigungen durch Rost usw. ausgeschlossen sind und Farben, welche durch die Berührung mit Eisen Veränderungen erfahren, damit entwässert werden können.

Zentrifugen eignen sich nur zum Entwässern einheitlicher Farben bezw. von Farbmischungen, deren Komponenten dasselbe spezifische Gewicht besitzen. Andernfalls würde, da die schwersten

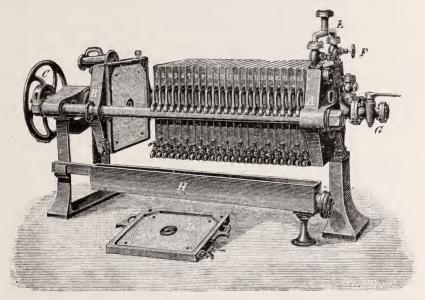


Fig. 20.

Bestandteile am intensivsten das Bestreben, sich von der Achse zu entfernen, besitzen, eine Trennung stattfinden.

Die Zentrifugen, welche in Farbenfabriken verwendet werden, bestehen aus einer Trommel mit vertikalen, siebartig durchlöcherten Wänden, welche in einem Gehäuse um eine vertikale Achse rasch drehbar ist. Die inneren Seitenwände der Trommel werden, wenn es sich um das Abschleudern von lockeren, breiigen Farben handelt, mit einem Filtertuche bespannt und der Brei in die Trommel gebracht. Bei der raschen Umdrehung der Trommel wird die im Farbbrei enthaltene Flüssigkeit durch das Filtertuch und die Siebwand aus-

<sup>1)</sup> S. Mierzinsky, "Handb. d. Farbenfabrikation" 1898, S. 71.

geschleudert. Durch Eingießen von Wasser in die Trommel und Wiederholen des Ausschleuderns kann auch ein Auswaschen der betreffenden Farbe vorgenommen werden.

Eine Zentrifuge, wie selbe von der Firma Gebr. Heine in Viersen (Rheinland) gebaut wird, ist in Fig. 21 abgebildet. Die Entleerung der Trommel geschieht bei dieser Zentrifuge durch Lösen und Herausheben der Haube b, worauf das ausgeschleuderte Material

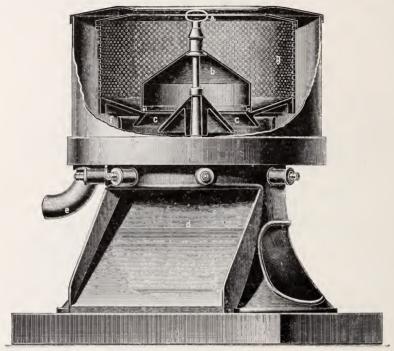


Fig 21.

durch die Öffnung c auf die steilschräge Ebene d fällt. Die Lauftrommel dieser Zentrifuge wird, wenn es sich um Schleudergut handelt, welches nicht genügend durchlässig ist, wie dies z. B. bei gewissen Erdfarben zutrifft, ungelocht ausgeführt; dann scheidet sich die Flüssigkeit während des Umlaufes der ungelochten Trommel nach innen und fließt durch Öffnungen im Trommelboden ab.

In den meisten Fabriken verwendet man zum Abpressen des Farbenbreies, wie er vom Filter kommt, einfache Spindelpressen (siehe Fig. 22), bei denen das in Preßtücher eingeschlagene Preßgut, durch Bretter als Zwischenlage getrennt, in die Presse eingeschichtet wird, oder sich in dem Filtertuch eingeschlagen in einem aus Holz ge-

fertigten Kasten befindet, in dem durch Vermittlung eines auf demselben liegenden Brettes von der Spindel ein Druck ausgeübt wird.

genügend Die von Wasser befreiten Farben werden weilen "geformt", obwohl das Formen eigentlich keinen Wert hat und es wohl gleichgültig sein dürfte, ob eine Farbe in "Hütchen" usw. oder in unregelmäßigen Stücken in den Handel gelangt. Eine Vorrichtung zum Formen von "Hütchen", welche keiner weiteren Erklärung bedarf, ist in Fig. 23 abgebildet. Meistens zerteilt man den Farbkuchen in unregelmäßige Stücke.

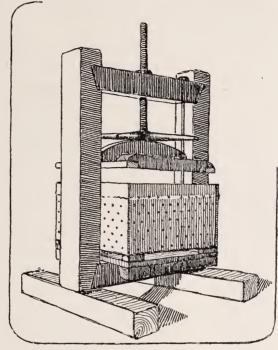


Fig. 22.

Das Trocknen

der auf die eine oder andere Weise zerteilten Masse geschieht entweder im Freien (natürlich nur in der warmen Jahreszeit) oder in

eigens zu diesem Zwecke gebauten, geheizten Trockenräumen. In beiden Fällen befinden sich die betreffenden Farben auf Hürden (Bretter oder mit

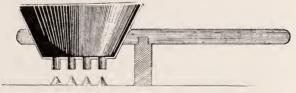


Fig. 23.

Stoff überspannte Rahmen), welche in einem Trockengestell übereinandergelagert sind. Dieselben sind im letzteren Falle in gemauerten Trockenkammern aufgestellt, welche mit Dampfheizung oder gewöhnlicher Luftheizung versehen sind und in denen eine entsprechende Ventilationsanlage für die Entfernung der mit Feuchtigkeit gesättigten und Zuführung der warmen, trockenen Luft sorgt.

Eine solche Trockenanlage mit Dampfheizung, wie selbe in den Druckfarbenfabriken von H. W. Ott in Wien im Betrieb steht, ist in Fig. 24 abgebildet, und ist ihre Wirkungsweise aus der Zeichnung ersichtlich.

Da die trockenen Farben zwecks Herstellung von Druckfarben vor dem Mischen mit Firnis in Pulverform gebracht werden müssen,



Fig. 24.

ziehen es die Druckereien, welche ihre Farben selbst reiben, zuweilen vor, die Pigmente in Pulverform zu beziehen.

Das fabriksmäßige Zerkleinern der getrockneten Stücke geschieht mit geeigneten Zerkleierungsvorrichtungen (siehe diese). Auf den meisten dieser Maschinen läßt sich auch ein Mischen zweier oder mehrerer Farben zwecks Erzengung von Mischfarben vornehmen, welche Operation bei Herstellung von Druckfarben für unsere Zwecke sehr häufig vorkommt.

## Weiße Farben.

### Permanentweiß.

Unter den Bezeichnungen Permanentweiß, Barytweiß, Blanc fixe, Druckweiß versteht man zum Unterschiede von dem durch Mahlen von Schwerspat gewonnenen natürlichen Produkt ein auf künstlichem Wege durch Fällung von Bariumsalzen mit Schwefelsäure oder löslichen Sulfaten hergestelltes Bariumsulfat (BaSO<sub>4</sub>), welches in den graphischen Gewerben mannigfache, meist indirekte Verwendung findet.

Als Salz dient bei der Fabrikation von Permanentweiß gewöhnlich das Chlorbarium. Man fällt eine Lösung dieses Salzes mit Schwefelsäure. Die Umsetzung geht nach der Gleichung:

 $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$ 

vor sich.

Die hierbei verwendeten Chlorbariumlaugen werden meistens durch Reduktion von Schwerspat mit Kohle und Auflösen des hierbei resultierenden Chlorbariums in Salzsäure erhalten oder aus Witherit (Bariumkarbonat) gewonnen und müssen völlig eisenfrei sein, was auch für die bei der Fabrikation verwendeten Säuren gilt.

Das Permanentweiß zeichnet sich durch ein ziemlich großes spezifisches Gewicht (4,5), reine weiße Farbe (das aus Witherit erhaltene Produkt besitzt die schönere Farbe) und durch indifferentes Verhalten gegen Licht, Luft, Feuchtigkeit, Schwefelwasserstoff usw. aus. Es besitzt eine weit größere Deckkraft als das aus Schwerspat durch Mahlen gewonnene natürliche Produkt (siehe S. 29). Permanentweiß bildet, mit Leinöl angerieben, leicht klumpige Massen, deshalb wird das für Druckzwecke bestimmte Präparat vollkommen getrocknet, in einer niedrigen Muffel bis zur Rotglut erhitzt und dann mit kaltem Wasser bespritzt (abgeschreckt). Durch die rasche Abkühlung, welche auf diese Weise erzielt wird, erleidet das Permanentweiß eine molekulare Umänderung und verliert die Eigenschaft, mit Leinölfirnis klumpige Massen zu geben. Es muß sodann nochmals (auf der Naßmühle) gemahlen, getrocknet und gepulvert werden.

Für sich allein wird Permanentweiß selten als Druckfarbe verwendet. Dagegen findet dasselbe Verwendung als Substrat — als alleinige oder teilweise Grundlage bei der Herstellung von Farblacken, denn es nimmt Teer- und Holzfarbstoffe in vorzüglich gleichmäßiger Weise an und läßt dieselben gut auf sich fixieren, wie es auch die Deckfähigkeit der mit ihm hergestellten Farblacke erhöht.

Das künstliche Barytweiß wird in großen Mengen bei Herstellung gestrichener Druckpapiere verwendet 1); es bildet einen Hauptbestandteil der Streichmasse solcher Papiere. Zur Untersuchung seiner diesbezüglichen Verwendbarkeit wird eine zweiprozentige Lösung von Kölnerleim mit so viel von dem zu untersuchenden Permanentweiß gerieben, daß die Mischung noch flüssig ist. Man streicht nun diese Mischung auf Papier. Der Strich muß nach dem Trocknen eine schöne, gleichmäßig weiße Schicht am Papier ergeben, welche sich bei vorsichtigem Knittern nicht abreiben läßt.

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. I, "Das Papier", S. 97.

Prüfung. Permanentweiß wird selten verfälscht, öfter dient es als Verfälschungsmittel für andere weiße Farben. Die Prüfung erstreckt sich daher in erster Linie auf Reinheit der Farbe und Feinheit der Mahlung. Auf Reinheit der Farbe wird in der Weise geprüft, daß man die zu prüfende Farbe mit einer Permanentweißsorte, welche man als Standard wählt, kolorimetrisch vergleicht. Zu dem Zwecke bringt man auf ein Stück in zwei Hälften durch eine dünne Leiste geteilten schwarzen matten Kartons, dessen Ränder aufgebogen sind, so daß derselbe eine Art flacher Tasse bildet, je ein Muster der zu vergleichenden Farbenproben, streicht mit einem Spatel glatt ab und vergleicht die Farbe entweder direkt oder unter Anwendung eines Kolorimeters, indem man die Tasse an Stelle der weißen, unter den beiden Röhren dieses Apparates befindlichen Platte bringt, so daß das Licht von jeder Probe in die entsprechende Gesichtsfeldhälfte des Okulares reflektiert wird. Eine weitere Prüfung, welche mit der Farbe vorzunehmen wäre, ist jene auf Feinheit. Zu dem Zwecke wird eine gleiche Menge der zu prüfenden und der Vergleichsfarbe in je eine graduierte Röhre gebracht und mit der gleichen Menge Wassers geschüttelt. Man beobachtet nun mit der Uhr in der Hand, wieviel sich von beiden in einer gewissen Zeit absetzt. Das Verhältnis der so ermittelten Zahlen gibt einen Anhaltepunkt für die Feinheit der geprüften Farbe. Was den Nachweis von Verfälschungen bei Permanentweiß anbelangt, so genügt, da diese höchstens in einem Zusatz von unlöslichen Kalksalzen bestehen könnten, ein Behandeln des fraglichen Farbpulvers mit heißer Salzsäure (1:1) und Untersuchung des Filtrates auf Kalk. Ein Aufbrausen beim Übergießen mit der Säure würde auf die Anwesenheit von Kreide (Ca CO<sub>3</sub>) hinweisen.

## Weiße Zinkfarben.

Von Zinkpräparaten finden das Zinkoxyd, das Zinksulfid und Gemenge dieser beiden letztgenannten Verbindungen mit Bariumsulfat als weiße Druckfarben Verwendung.

### Zinkweiß.

Synonyma: Schneeweiß, Chinesischweiß, Zinkblumen, Blanc de trémie, Schaumweiß.

Das Zinkweiß ist Zinkoxyd (ZnO), eine Verbindung von Zinkmit Sauerstoff; es bildet sich bei der Verbrennung von Zinkdämpfen an der Luft und stellt ein weisses, zartes, lockeres Pulver dar.

Das Zinkweiß wird entweder direkt aus Zink, häufiger jedoch aus Zinkerzen dargestellt. Das Zinkmetall wird zu diesem Zwecke in geeigneten eisernen oder Schamotteretorten zur Verdampfung gebracht, die Dämpfe werden, mit Luft vermengt, verbrannt. Das Verbrennungsprodukt, Zinkoxyd, wird in ein Kammer- oder Röhrensystem geleitet, wo es sich niederschlägt.

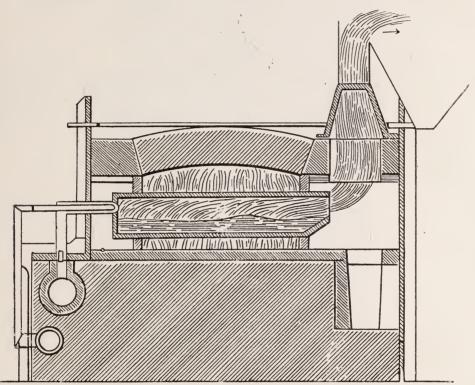


Fig. 25.

Nach dem Freitagschen Patente (D. R. P. Nr. 42564) werden Retorten mit ovalem Querschnitt, die vorn mit abnehmbaren Deckeln verschlossen, rückwärts, behufs Entweichens der Zinkdämpfe, offen sind, mit Rohzink beschickt, zur Weißglut erhitzt, worauf den Zinkdämpfen durch ein Rohr Generatorgase und durch ein zweites, in das erste mündende, atmosphärische Luft zugeführt wird (s. Fig. 25).

Eine Anlage zur Herstellung von Zinkweiß, welche sich praktisch gut bewährt hat, ist in Fig. 26a, b und c abgebildet. Dieselbe besteht aus einem Retortenofen, in welchem metallisches Zink zur hellen Rotglut erhitzt wird, wobei es verdampft. Die Dämpfe werden

mit Luft vermengt, entzünden sich und verbrennen. Das Zinkoxyd wird mit den Verbrennungsgasen durch ein Rohr d (Fig. 26a) in das Hauptrohr d' und von dort durch eine Anzahl Röhren d'', welche untereinander durch Trichter e, e', e'' (Fig. 26b) verbunden sind, geleitet. Zwecks weiterer Reinigung wird es in große Kammern (Fig. 26c) geführt, welche Wände aus rauhem Gewebe enthalten,

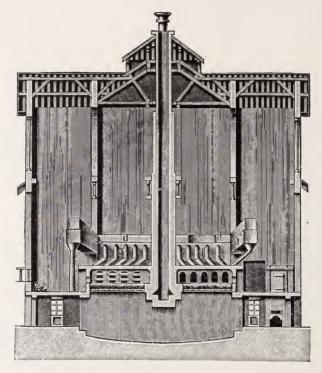
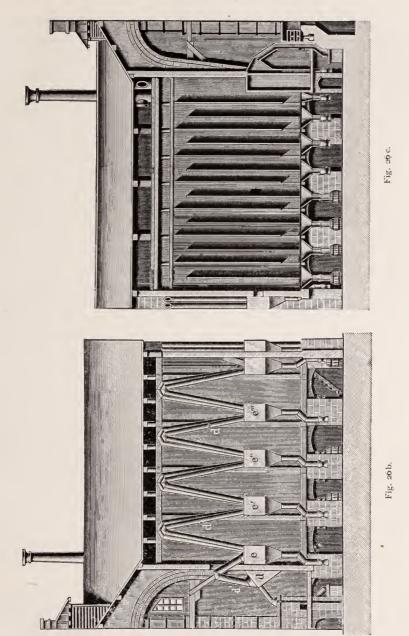


Fig. 26a.

die so angeordnet sind, daß ein zickzackförmiger Kanal entsteht, in dem das Zinkweiß niederfällt 1).

Das meiste Zinkweiß wird aus den Zinkerzen direkt gewonnen. Zu dem Zwecke werden dieselben im gerösteten Zustande mit Kohle und gewissen Zuschlägen in Retorten erhitzt. Der entstehende Zinkdampf wird in ein System erhitzter Röhren geleitet, wo er mit heißer Luft in Berührung kommt und verbrennt; von da wird das entstandene Zinkoxyd in die mit Wasser gekühlten "Kühlapparate" und von diesen in die Sammelkammern geleitet, welche ein System von

<sup>1)</sup> Gentele, "Lehrbuch der Farbenfabrikation", Bd. 2, 1909, S. 11.



Flanellseihern enthalten, in denen das Zinkoxyd sich ansammelt, während die Gase entweichen.

Je weiter vom Ofen entfernt das Zinkweiß niederfällt, desto

reiner ist seine Farbe. Die ersten, dem Ofen zunächst abgelagerten Produkte enthalten mehr oder weniger metallisches Zink¹). Man unterscheidet, je nachdem das Zinkoxyd in den ersten oder in den letzten Kammern niedergeschlagen wurde, ein schweres und ein leichtes Zinkweiß. Enthalten die Zinkerze erhebliche Mengen von Kadmium, so wird die Farbe des Zinkweißes durch das entstehende braune Kadmiumoxyd sehr ungünstig beeinflußt; auch ein Antimongehalt der Zinkerze wirkt ungünstig auf die Farbe des resultierenden Zinkweißes.

Ein Verfahren zum unmittelbaren Aufarbeiten von zinkkarbonathaltigen Erzen, behufs Herstellung von Farben, wurde dem Miranda Malzac in Paris²) patentiert. Die Erze werden mit der entsprechenden Menge gebrannten Kalk fein vermahlen und dann mit Ammoniak extrahiert, worauf die Auszüge erhitzt, die Niederschläge isoliert werden usw.

Das reine Zinkweiß bildet ein lockeres, weißes Pulver mit einem deutlichen Blaustiche, dessen spezifisches Gewicht = 5,6 beträgt. Es ist in Wasser, Öl usw. unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Säuren, Ätzammoniak, Alkalien. Beim Erhitzen nimmt es eine gelbe Farbe an, welche beim Erkalten verschwindet. Das Zinkweiß hat als Druckfarbe (es verlangt 20 bis 30 % Firnis zur Erzielung einer brauchbaren Farbe) eine geringere Deckkraft³) als Bleiweiß und trocknet langsam, was die Verwendung von "Sikkativen" bei der Herstellung von "Ölfarben" mit dieser Farbe nötig macht. Hierzu ist am besten ein Manganlinoleatfirnis⁴) geeignet.

Das Zinkweiß nimmt beim Lagern Wasser und Kohlensäure aus der Luft auf und wird dadurch nach längerem Aufbewahren bröckelig und kristallinisch. Dies und die geringere Deckkraft sind die Ursache, weshalb in den graphischen Gewerben die Anwendung von Zinkweiß eine etwas beschränkte ist. Es wird meist dann verwendet, wenn Drucksachen hergestellt werden sollen, welche eine dauerhafte und widerstandsfähige weiße Farbe verlangen, wie z. B. Blechplakate. Vorzüglich geeignet sind die Zinkweißfarben zum Aufhellen von schwefelhaltigen Farben (Zinnober, Ultramarin), da das

<sup>1)</sup> Das sogen. "Zinkgrau", das als Druckfarbe keine Verwendung findet, wohl aber als Anstreichfarbe, ist ein Gemenge von Zink mit Zinkoxyd, welches durch partielle Verbrennung von Zinkdämpfen und Kondensation des unverbrannten Zinkdampfes entstanden ist.

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 182050 (1907); "Chem. Zentralbl." 1907 (I), S. 1763.

<sup>3)</sup> Durch starke Pressung des Zinkoxydes in glühendem Zustande erhält man ein besser deckendes Weiß. (Munkert.)

<sup>4)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. II, S. 80.

Schwefelzink, welches eventuell entstehen könnte, selbst weiß gefärbt ist.

Die üblichen Qualitätsbezeichnungen für Zinkweiß sind: Schneeweiß (Grünsiegel), Zinkweiß I (Rotsiegel) und Zinkweiß II (Blausiegel).

Zinkweiß besitzt nach A. Eibner¹) die Eigenschaft, auf viele Farben, welche sonst eine gute Lichtbeständigkeit besitzen, als ein die Zerstörung derselben durch das Licht beschleunigender Stoff (Sensibilisator) zu wirken, welche Eigenschaft sich bei seiner Verwendung zum Aufhellen von Wasserfarben in größerem Maße als bei fetten Druckfarben unangenehm bemerkbar macht.

Prüfung. Zinkweiß soll sich in Essigsäure klar lösen; der auf Zusatz von Ätzkali zur Lösung entstehende Niederschlag soll im Überschusse des Lösungsmittels vollkommen löslich sein. Mit Schwefelnatriumlösung befeuchtet, darf es sich weder dunkel (Anwesenheit von Blei oder Eisen) noch gelb (Anwesenheit von Kadmium) färben. Löst sich Zinkweiß unter Aufbrausen in verdünnter Salpetersäure, so deutet dies auf das Vorhandensein von Karbonaten (Blei-Zink-, Kalziumkarbonat). Bleibt ein unlöslicher Rückstand, so kann derselbe aus Gips, Schwerspat oder Ton bestehen. Die Gegenwart von Blei läßt sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die abgestumpfte, aber noch deutlich saure, salpetersaure Lösung an dem entstehenden schwarzen Niederschlage erkennen. Die Anwesenheit von Kalzium läßt sich in der mit Ammoniak neutralisierten und mit Schwefelammonium versetzten, vom Schwefelzink abfiltrierten Lösung mit Ammoniumoxalat (weißer Niederschlag) nachweisen.

Man kann im allgemeinen ein Zinkweiß als rein betrachten, wenn es sich in kalter, verdünnter Salzsäure, ohne dabei aufzubrausen, leicht löst, die salzsaure Lösung mit Chlorbariumlösung keinen Niederschlag gibt (Abwesenheit von Gips) und auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium zur salzsauren Lösung ein weißer Niederschlag entsteht (ein dunkelgefärbter Niederschlag rührt von der Gegenwart von Blei her).

Der Feuchtigkeitsgehalt von reinem Zinkweiß soll 2  $^0\!/_{\!0}$  nicht überschreiten.

Ein Gemenge von Barytweiß und Zinkweiß, welches als Surrogat für letzteres zuweilen verwendet wird, führt die Bezeichnung "Zinkolith".

<sup>1) &</sup>quot;Über technische Prüfungsmethoden für Malerfarben", Sonderabdruck aus der "Farben-Zeitung", Berlin.

### Zinksulfid.

Behandelt man die Lösung eines anorganischen Zinksalzes in Wasser mit Schwefelammonium oder leitet man in die schwach essigsaure Lösung von Zinkazetat Schwefelwasserstoff, so erhält man einen weißen Niederschlag von Zinksulfid (ZnS), welcher beim Trocknen eine gelbliche Farbe annimmt. Zinksulfid findet für sich allein keine Verwendung als Farbe für graphische Zwecke, wohl aber verschiedene zinksulfidhaltige Farben, besonders die unter dem Namen "Lithopone" (siehe Seite 55) bekannte weiße Farbe. ist mehr oder weniger lichtempfindlich, indem es an der Luft und im Lichte eine gelbliche Farbe annimmt. Diese Eigenschaft soll es verlieren, wenn man die frische Paste von gefälltem Zinksulfid mit 2 % Schwefelsäure verrührt und 14 Tage stehen läßt, worauf filtriert und gewaschen wird 1), oder wenn man das Zinksulfid bei Gegenwart von Bariumsulfat erhitzt2). Ein Zinksulfid von großer Deckkraft und Unveränderlichkeit wird nach "Eng. and Min. Journ."3) direkt aus den Zinkerzen in folgender Weise gewonnen. Man röstet dieselben und behandelt sie dann mit Natronlauge. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt und vorerst so viel Schwefelpulver eingetragen, als zur Fällung aller dunkelfärbenden Metalle (Eisen, Blei usw.) nötig ist. Nach dem Filtrieren wird die zum Fällen des Zinkes nötige Menge Schwefel zugesetzt und gekocht. Der Niederschlag wird gewaschen und in Muffeln geglüht. Man erhält so ein feines weißes Pulver, das sich leicht mit Öl reiben läßt.

Während beim Reiben von Zinkweiß mit Firnis stets, wenn auch nur in geringem Maße, Verseifung eintritt, ist dies bei Zinksulfid nicht der Fall. Nach M. Raggs Versuchen 4) wirkt selbst bei Wasserbadtemperatur Leinölsäure und noch weniger Leinöl weder auf das wasserhaltige, noch auf das beständigere wasserfreie Zinksulfid, noch auf Zinksulfidfarben in merklicher Weise ein.

Weit wichtiger als das Zinksulfid selbst sind, nicht nur als Anstreichfarben, sondern auch für graphische Zwecke, die zinksulfidhaltigen Farben, unter denen die Lithopone an erster Stelle zu stehen kommt.

<sup>1)</sup> Franz. Patent Nr. 407788 (1909); D. R. P. Nr. 24602.

<sup>2)</sup> Franz. Patent Nr. 385096 (1907).

<sup>3) 1910,</sup> S. 240.

<sup>4) &</sup>quot;Farben-Ztg.", Bd. 15, 1910, S. 1908.

### Lithopone.

Synonyma: Charltownweiß, Emailweiß, Deckweiß, Zinkolith, Griffiths oder Knights "Patent Zinc white", Orrs White.

Diese Farbe ist ein Gemenge von Zinksulfid mit Bariumsulfat und findet insbesondere als Anstrichfarbe eine ausgebreitete Verwendung.

Die Lithopone wird in der Weise hergestellt, daß man feinstgemahlenen, natürlichen Schwerspat mit Kohle im Retortenofen glüht und das Glühprodukt mit Wasser auslaugt, wobei man eine Lösung von Schwefelbarium (BaS) erhält, welche mit äquivalenten Mengen von Zinksulfat(lösung) versetzt, einen weißen Niederschlag von Lithopone liefert:

$$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$$
Bariumsulfat + Kohle = Schwefel· + Kohleubarium oxyd
$$BaS + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnS$$
Schwefel· + Zinksulfat = Lithopone

Zu demselben Resultat gelangt mau durch Fällen der Bariumsulfidlösung mit Zinkchlorid und Versetzen des entstandenen Bariumchlorids mit Zinksulfat, wobei man die einzelnen Bestandteile der Lithopone jeden für sich erhält und beide nach Belieben mischen kann.

Nach einem Patent (von J. Giband und O. Bang, Hennebont)<sup>1</sup>) werden gut deckende Schwefelzinkfarben durch Fällen von Schwefelzink oder Lithopone auf Kalziumkarbonat oder -Sulfat, bezw. Magnesiumoxyd oder -karbonat, nach einem späteren Patent<sup>2</sup>) auf Bariumkarbonat, erhalten.

Die Lithopone bildet ein rein weißes, lockeres, spezifisch schweres Pulver, welches, mit Firnis gerieben, Druckfarben von hoher Deckkraft, guter Verdruckbarkeit und schöner Farbe liefert. Gute Lithopone weist ein kristallinisches Gefüge auf. Nach J. Sacher³) gehen die Bestandteile der Lithopone erst allmählich von der amorphen in die kristallinische Form über, welche letztere viel beständiger und besser deckend ist. Die Lithopone steht als Druckfarbe bezüglich Deckkraft dem Bleiweiß nur wenig nach, weshalb sie als Bleiweißsurrogat in den graphischen Gewerben ziemlich häufig, wenn auch nicht unter dem richtigen Namen, sondern unter verschiedenen Phantasienamen verwendet wird.

Bezüglich ihres Verhaltens als Druckfarbe gilt das von dem Schwefelzink Gesagte. Unangenehm macht sich bei manchen Sorten

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 180718 (1907); "Chem. Zentralbl." 1907 (I), S. 1763.

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 189945 (1907); "Chem. Zentralbl." 1908 (I), S-82.

<sup>3) &</sup>quot;Farben-Ztg." 1910, Bd. 16, S. 542.

von Lithopone deren Lichtempfindlichkeit geltend. Sie verfärben sich nämlich im Licht und werden graugelb, welche Färbung aber meist im Dunkeln wieder zurückgeht.

Man ist bereits seit längerer Zeit bestrebt, solcher Lithopone diese störende Eigenschaft zu benehmen, und es liegen diesbezüglich zahlreiche Patente vor. Alberti<sup>1</sup>) führt die Neigung mancher Lithoponesorten, im Lichte grau zu werden, auf die Gegenwart von Chloriden zurück und will diese durch Zusatz von Bariumsuperoxyd oder von Wasserstoffsuperoxyd bezw. Alkalisuperoxyd zur Farbe zerstören. Ostwald und Brauer<sup>2</sup>) wollen der Lithopone diese unangenehme Eigenschaft durch Glühen und Abschrecken der glühenden Masse in Lösungen von nicht sauren, Zinksalze fällenden Salzen, z. B. Soda, Pottasche, Borax, Natriumphosphat und dergl., wobei die Anwesenheit von Sauerstoff vermieden werden soll, nehmen. Allendorf<sup>3</sup>) empfiehlt einen Zusatz von Erdalkali- oder Aluminiumseifen. Steinau<sup>4</sup>) in Nürnberg läßt auf die Lithopone Alkalinitrate in verdünnter Lösung und Magnesiumkarbonat einwirken. K. Rosenthal<sup>5</sup>) setzt entweder den Ausgangsstoffen vor oder während ihrer Verarbeitung oder der Lithopone selbst Erdalkaliphosphate oder -silikate, bezw. ein Gemenge beider mit alkalisch wirkenden Salzen zu, usw.

Da Lithopone, je nach der Darstellung, ein bezüglich der Zusammensetzung ziemlich stark variables Produkt ist, finden sich im Handel verschiedene Lithoponesorten, deren Wert sich nach dem Gehalt an Schwefelzink richtet. Man unterscheidet nach einem Übereinkommen der zu einer Interessengemeinschaft zusammengetretenen Lithoponefabrikanten Deutschlands daselbst folgende Sorten:

Grünsiegel mit Minimum 35 % Schwefelzink,

Rotsiegel	22	"	30 "	"
Weißsiegel	22	"	26,	"
Blausiegel	"	22	22,	"
Gelbsiegel	11	**	15 "	11

Für Druckzwecke sollen nur die besten Sorten Verwendung finden.

Prüfung. Zur Bewertung der Lithopone dient die Ermittlung des Gehaltes an Zinksulfid. Zu dem Zwecke ist es nötig, einesteils

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 163455 und 170478.

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 202420 (1905), ferner D. R. P. Nr. 202709 (1905).

<sup>. 3)</sup> D. R. P. Nr. 202253.

<sup>4)</sup> D. R. P. Nr. 197166.

<sup>5)</sup> D. R. P. Nr. 229642.

den Zinkgehalt und andererseits den Sulfidschwefel zu bestimmen. Die Bestimmung des Zinkgehaltes geschieht am einfachsten mittels-Titration auf Grund der Gleichung:

$$2 Zn Cl_2 + K_4 Fe Cy_6 = Zn_2 Fe Cy_6 + 4 KCl.$$

Man löst eine gewogene Probe der zu untersuchenden Lithopone in Salzsäure (unlöslicher Rückstand — Bariumsulfat) und titriert die ammoniakalische Lösung mit Ferrozyankaliumlösung 1).

Zur Bestimmung des Sulfidschwefels empfiehlt J. F. Sacher²) die Methode von Harding. Das Prinzip derselben beruht auf der Zersetzung der Sulfide durch heiße, konzentrierte Salzsäure (oder Bromwasserstoffsäure) bei Gegenwart von metallischem Zinn, wodurch der gesamte Sulfidschwefel als Schwefelwasserstoff entbunden wird. Dieser letztere wird in ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung aufgefangen, zu Schwefelsäure oxydiert, und der Schwefel als Bariumsulfat gewogen. Einfacher ist es, den entwickelten Schwefelwasserstoff mit Jodlösung zu zersetzen und das verbrauchte Jod zu bestimmen.

Für graphische Druckzwecke kann eine Lithoponesorte als reingelten, wenn sie vollständig unlöslich in Wasser (Abwesenheit von Gips), ferner unlöslich in heißer, fünfprozentiger Essigsäure (Abwesenheit von Zinkoxyd und Kreide) und desgleichen in 15 prozentiger Essigsäure (Abwesenheit von Zinkchlorid) ist. Der Gehalt an Schwefelzink soll bei einer für Druckzwecke bestimmten Lithopone 30 bis 35  $^{\circ}$ 0 betragen.

Durch Ersatz des Bariumsulfides der Lithopone bei der Fabrikation durch Kalziumsulfid wird ein ähnliches Farbenmaterial gewonnen, das den Namen "Sulfopone" führt.

Im Handel kommt unter der Bezeichnung "Mineralweiß" eine zinksulfidhaltige, gut deckende Farbe, welche neben Zinksulfid Zinkoxyd enthält, vor.

## Weiße Bleifarben.

### Bleiweiß.

Synonyma und Bezeichnungen für spezielle Sorten: Kremserweiß, Kremnitzerweiß, Holländerweiß, Venetianerweiß, Silberweiß, Hamburgerweiß, Schieferweiß, Cerussa, Céruse, Blanc de plomb, Whitelead, Flake white.

<sup>1)</sup> Siehe Amsel, "Farben-Ztg." 1902, S. 42.

<sup>2) &</sup>quot;Farben-Ztg." Bd. 15 (1910), S. 1810.

Das Bleiweiß ist unter den verschiedenen weißen Druckfarben diejenige, welcher das beste Deckvermögen zukommt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Bleiweiß basisch kohlensaures Blei:  $2 Pb CO_3 \cdot Pb (OH)_2$  bis  $4 Pb CO_3 \cdot Pb (OH)_2^{-1}$ ; es verdankt seine schätzenswerten Eigenschaften wahrscheinlich bis zu einem gewissen Grade dem Gehalte an Bleihydroxyd  $Pb (OH)_2$ , da diese Eigenschaften mit der Zunahme des Gehaltes an dieser Verbindung stärker hervortreten, während sie dem reinen, neutralen Bleikarbonat  $Pb CO_3$  nicht oder nur in geringerem Maße zukommen.

Die Herstellung des Bleiweißes in der Praxis geschieht hauptsächlich auf vier Arten. Man unterscheidet das holländische, das Klagenfurter, das französische und das englische Verfahren.

1. Das holländische Verfahren ist das älteste von allen; es besteht in folgendem: Spiralig zusammengerollte Bleiplatten (oder



Fig. 27.

-gitter) werden in Töpfen aus Steinzeug, deren Boden mit Essigsäure bedeckt ist, gebracht. Dann werden diese Töpfe (Kalziniertöpfe), siehe Fig. 27, in mit Brettern begrenzte Räume (Logen) gebracht, reihenweise neben- und übereinander, durch Bretter getrennt, aufgestellt und die Zwischenräume mit warmer Lohe oder mit Mist ausgefüllt.

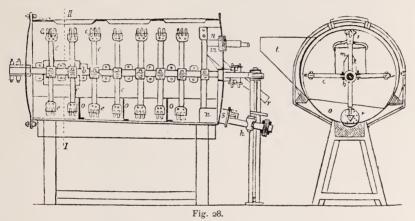
Bei der Verwesung dieser Substanzen bildet sich Kohlensäure, und es tritt Erwärmung ein. Die Essigsäure verdampft und wirkt auf das Blei ein, das entstehende Azetat setzt sich mit der Kohlensäure und dem Wasserdampf in Bleiweiß um; die Bleiplatten verwandeln sich nach und nach in eine feste weiße Masse, den "Bleikalk", welcher als "Schieferweiß" eine bekannte Bleiweißsorte bildet. Nach beendigtem Prozeß wird die Loge entleert, das fast völlig in Bleikalk umgewandelte Blei der Rollen abgeklopft und so der Bleikalk vom Blei getrennt.

Das Loslösen des Bleikalkes von den nicht zerfressenen Bleirosten ist wegen des sich dabei bildenden giftigen Staubes eine sehr gefährliche Arbeit. Deshalb bedient man sich heute zur Ausführung dieser Arbeit meistens geschlossener, mechanisch wirkender Apparate. Einen solchen Apparat zeigt Fig. 28. In einer Trommel dreht sich eine

$$CO_3$$
  $Pb$   $OH$   $CO_3$   $Pb$   $OH$ 

<sup>1)</sup> Die richtigste Bleiweißformel ist nach J. F. Sacher die Hochstettersche:

mit Armen c versehene Welle b. Die an den Armen angebrachten Zähne e reichen bis nahe an die untere Wölbung der Trommel, stehen aber von der oberen etwas weiter ab, so daß die emporgehobenen Bleistücke wieder herabfallen können. Die Eintragung der Massen erfolgt durch einen Trichter t. Das Bleiweiß wird infolge der Drehung der Welle von den Bleistücken losgelöst und vom Wasser, welches durch das Sieb S und den Hahn h in den Schlämmbottich läuft, mitgenommen. Die Stege O verhindern das zu rasche Vorgleiten der Bleistücke, welche langsam vorgeschoben, von den gelochten Schaufeln erfaßt, über den Trichter m gehoben und aus



dem Apparate geschafft werden. Das Bleiweiß wird dann gewöhnlich in Naßmühlen (siehe S. 21) gemahlen.

2. Das Klagenfurter, kärntner oder österreichische Verfahren und das deutsche Kammerverfahren. Das Prinzip ist bei diesen Methoden der Bleiweißfabrikation dasselbe wie bei dem holländischen Verfahren. Durch die Einwirkung von Essigsäure- und Wasserdämpfen bei Gegenwart von Kohlensäure und erhöhter Temperatur wird das Blei in Bleiweiß umgewandelt, die Erwärmung geschieht aber mittels Heizvorrichtungen, bezw. werden die Essigsäuredämpfe und die Kohlensäure auf andere Weise erzeugt.

Das ältere Klagenfurter Verfahren lehnte sich insofern noch stark an das holländische Verfahren an, als die Kohlensäure und die Essigsäure durch Gärung von Weintrestern und dergl. erzeugt wurde, welche in Kammern ("Logen") in Kästen aufgestellt wurden, über denen sich die Regale mit den Bleiplatten befanden; sie ist wesentlich verbessert worden und wird in der verbesserten Form heute noch vielfach ausgeübt.

Beim deutschen Kammerverfahren, welches von Dietel in Eisenach zuerst ausgeführt wurde, fällt die Verwendung von Weinpreßrückständen und dergl. weg, die Kohlensäure wird durch Verbrennen von Koks oder Holzkohle in Windöfen erzeugt und in die Kammern "Dampflogen", welche mit glasierten Tonplatten ausgekleidet sind, eingeleitet. Die Essigsäuredämpfe werden durch Erhitzen von Essig in gußeisernen Kesseln erzeugt und eingeleitet, wodurch auch gleichzeitig Wasserdampf in die Logen gelangt, ferner

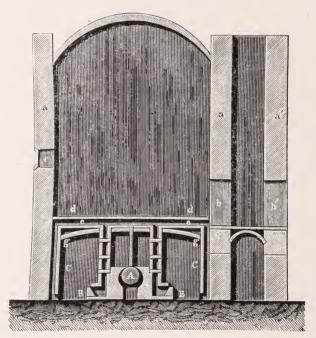


Fig. 29.

sind Vorrichtungen vorhanden, um nötigenfalls auch Luft in die Logen, in denen die Bleistreifen auf Gestellen aufgehängt sind, einführen zu können. Eine Dampfloge zur Herstellung von Bleiweiß ist in Fig. 29 abgebildet. aaa sind die Seitenwände, b ist die Türe, c die Fensteröffnung, dd der Boden der Loge über dem unteren Gewölbe gg; A ist ein Dampfkessel, BB sind Windöfen, CC Luftzuführungskanäle, während ee einen Kanal am Boden der Loge darstellt, welcher die Luft, Kohlensäure und die Dämpfe verteilt.

In Fig. 30 ist ein Apparat zur Herstellung von Bleiweiß nach dem deutschen Verfahren abgebildet, welches Major seiner Zeit in

Vorschlag brachte $^{1}$ ). Die Kammern A und B sind mit rostartigen Querwänden, auf denen das Blei liegt, versehen. Die Kohlensäure wird von einem mit Holzkohle beschickten, mittels Ventilators mit

Luft gespeisten Ofen C geliefert. dessenVerbrennungsgase unter dem Dampfkessel D hinströmen, ferner den mit Essig gefüllten Kessel E erhitzen und dann durch den mit Ventil versehenen Kanal b in Kammern A und B gelangen oder auch vor denselben in die Esse gelassen werden können. Durch ein Rohr f wird Dampf in den Kessel E und in die Kammern geleitet, durch ein anderes k treten die Essigsäuredämpfe ein. Die Bleiplatten werden in die Kammern eingesetzt, die Temperatur auf 50 bis 60 ° C gebracht, 10 bis 12 Stunden Wasserdampf und Essigsäuredämpfe eingeleitet, worauf bei .60 ° C Kohlensäure eingeleitet wird.

Der Prozeß nimmt beim deutschen Kammerverfahren etwa 7 Wochen in Anspruch<sup>2</sup>), während er beim Klagenfurter Verfahren einige Monate dauert (Zerr

und Rübenkamp, a. a. O., S. 290). Die beste Sorte von mittels des deutschen Verfahrens erzeugtem Bleiweiß führt nach Amsel den Namen "Kammerbleiweiß".

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 195271.

<sup>2) &</sup>quot;Zeitschr. f. angew. Chemie" 1911, Bd. 29, S. 209.

Im Jahre 1908 betrug die deutsche Bleiweißfabrikation 33 Millionen Kilogramm. In Holland arbeiten fast alle Fabriken heute nach dem deutschen Kammerverfahren; in England wird Zweidrittel der Fabrikate nach dem holländischen Verfahren hergestellt.

An das deutsche und holländische Verfahren schließt sich das von der "Mc Dougall White Lead Comp. in Buffalo" ausgeübte Verfahren der Bleiweißfabrikation an; dasselbe bezweckt eine raschere Durchführung des Prozesses. Bei diesem Verfahren wird das Blei in sehr fein verteiltem Zustande in rotierenden hölzernen Trommeln mit 40 prozentiger Essigsäure digeriert und gleichzeitig Luft, Kohlensäure und Wasserdampf eingeleitet, wobei die Wasserzufuhr sorgfältig geregelt werden muß, da hiervon die Güte des Fabrikates abhängt (Anselm. a. a. O.).

Nur mit metallischem Blei, Luft, Wasser und Kohlensäure arbeitet der in England ausgeübte "Mild-Prozeß". Bei demselben wird durch eine Art Gebläse, welches mit überhitztem Dampf betrieben wird, geschmolzenes Blei in äußerst fein verteilte Form gebracht. Der Bleischlamm wird in Kammern gesammelt, in geeigneten Apparaten mit Luft oxydiert, der Hydroxydschlamm von Bleiteilchen befreit und mit Kohlensäure behandelt, wodurch ein sehr reines Bleiweiß erhalten wird (Holley¹)). Nach A. R. White²) wird der Mild-Prozeß derzeit auch in den "Acme White Lead and Colour works" in Detroit, N.-Amerika, in großem Maße zur Herstellung von Bleiweiß angewendet; die genannten Werke erhielten auch ein Patent auf eine Vorrichtung zum Zerkleinern und Oxydieren des Bleimetalles³).

3. Das französische Verfahren besteht darin, daß eine Lösung von essigsaurem Blei mit Bleioxyd gekocht wird, wobei basisch-essigsaures Blei entsteht. In die Lösung von basischem Bleiazetat wird Kohlensäure eingeleitet, wodurch basisch-kohlensaures Bleiausfällt. In der überstehenden Flüssigkeit ist neutrales Bleiazetat enthalten, welches wieder in basisches Azetat überführt wird usw. Das mit diesem Verfahren erhaltene Bleiweiß besitzt eine sehr reine weiße Farbe, steht aber an Deckkraft dem holländischen Bleiweiß wesentlich nach.

Zur Durchführung des Verfahrens verwendet man verschiedene Apparate.

<sup>1) &</sup>quot;Chem. Soz. Ind.", Bd. 28 (1909), S. 403.

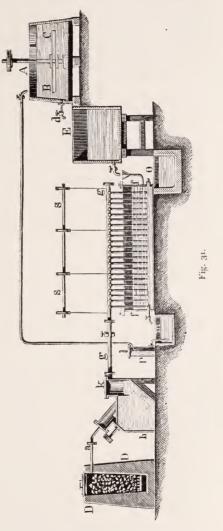
<sup>2) &</sup>quot;Wiscousin Engineer" 1911, Bd. 15, S. 133.

<sup>3)</sup> D. R. P. Nr. 230543; "Chem.-Ztg." 1911, Repert. S. 96.

Bei dem Thenardschen Apparate Fig. 31 ist A ein Bottich mit Rührwerk B, C zur Herstellung der Lösung von basisch-essigsaurem Blei. Dieselbe fließt aus dem Bottich A in das Klärgefäß E

und gelangt in geklärtem Zustande in das Zersetzungsgefäß ff, welches einen Fassungsraum von etwa 100 hl besitzt. In dieses Gefäß münden durch den Deckel eine große Anzahl Röhren, welche 33 cm tief in die Flüssigkeit eintauchen. Die in dem Ofen Daus Kalksteinen erzeugte, im Waschapparat h gewaschene Kohlensäure wird durch diese Röhren in die Flüssigkeit geleitet. Nach 12 Stunden ist die Zersetzung einer Charge beendet, und das entstandene Bleiweiß wird nach Absperrung der Kohlensäure absetzen gelassen. Die über dem Bleiweiß stehende Lösung von neutralem Bleiazetat wird mittels eines Hahnes in einen Behälter m abgelassen und mittels Pumpe P von diesem nach A geschafft. Das Bleiweiß wird nach O gebracht, dort gewaschen und wie üblich weiter verarbeitet. In das Lösungsgefäß A wird frische Bleiglätte gegeben, worauf der Prozeß von neuem beginnt 1).

Ein anderer Apparat zur Herstellung von Bleiweiß nach dem französischen Verfahren ist der von Ozouf in St. Denis kon-



struierte<sup>2</sup>). Derselbe ist komplizierter, soll aber besser arbeiten. Ozouf verwendet reine Kohlensäure. Dieselbe wird aus der unreinen, direkt durch Verbrennung erhaltenen Kohlensäure der rohen

<sup>1)</sup> O. Dammer, "Handb. d. chem. Technologie", Bd. IV (1898), S. 548.

<sup>2)</sup> Siehe Gentele, Lehrbuch der Farbenfabrikation, II. Bd., 3. Auflage 1909, S. 64.

Ofengase durch Einleiten derselben in Sodalösung und Erhitzen des entstandenen Bikarbonates gewonnen.

Von den zahlreichen Vorschlägen und Patenten, Verbesserungen des französischen Verfahrens der Bleiweißfabrikation betreffend, sollen an dieser Stelle erwähnt werden: Die Sättigungsvorrichtung von Labois¹); die Patente von Waller und Sniffin (D. R. P. Nr. 71120 und 72888) und jenes von Waller (D. R. P. Nr. 74132), die direkte Herstellung von Bleiweiß aus Bleierzen betreffend; das Sandersonsche Verfahren (D.R.P. Nr. 97107), nach welchem Bleiweiß von hoher Dichte durch partienweises Fällen von Bleiweiß aus Lösungen von basischem Bleiazetat auf das vorher gefällte Bleiweiß erhalten wird; das Verfahren von Löwe (D. R. P. Nr. 42307), welches in der Herstellung von normalem Bleikarbonat und Überführung desselben in basisches Karbonat durch Behandeln mit einer Lösung von basischem Bleiazetat besteht; das Condysche Verfahren, das auf demselben Prinzip beruht u. a.

Es wären hier auch noch jene Verfahren zu erwähnen, bei denen Bleiglätte verwendet und die Lösung von basischem Bleiazetat nicht erst besonders hergestellt wird. Martin löst das normale Bleiazetat in möglichst wenig Wasser (1:1,5), versetzt die Lösung mit entsprechenden Mengen von fein granuliertem Blei und von Glätte, mischt eine Stunde und leitet Kohlensäure ein, wobei die Glätte in Bleiweiß umgesetzt wird. Mc Ivors Verfahren beruht darauf, daß, wenn Bleiglätte unter Druck mit Ammoniumazetat erhitzt wird, Ammoniak und Bleiazetat entstehen, welches letztere durch Kohlensäure in Bleiweiß übergeführt wird. Mc Arthurs Bleiweißgewinnungsverfahren (D. R. P. Nr. 83626) besteht darin, daß eine heiße neutrale Lösung von Natriumtartrat oder Seignettesalz mit Bleiglätte oder Massikot versetzt und gut gerührt wird. Nach erfolgter Lösung und eventueller Filtration wird Kohlensäure eingeleitet, wobei Bleiweiß ausgefällt wird.

- J. Fröhlich<sup>2</sup>) empfiehlt den Zusatz von Haloiden, welche mit den betreffenden Salzen keine Niederschläge gaben, bei Fällung von Bleiweiß (oder Lithopone). Man soll auf diese Art besser deckende Farben erhalten, und das so dargestellte Bleiweiß soll von ebenso guter Deckkraft sein, als das nach dem holländischen Verfahren hergestellte.
- 4. Das englische Verfahren der Bleiweißfabrikation, welches gegenwärtig nur noch selten angewendet wird, besteht darin, daß man Bleiglätte mit einer sehr geringen Menge, etwa <sup>1</sup>/<sub>200</sub> Bleiazetat (einprozentige Lösung), zu einem steifen Brei anrührt und diesen der Einwirkung von Kohlensäure aussetzt. Man erhält nach dieser Methode nur dann ein gutes Produkt, wenn die Glätte frei von Eisen- und Kupferoxyd war; das Eisenoxyd erteilt dem Bleiweißeinen gelblichen Ton (Gentele, a. a. O. S. 82).

<sup>1)</sup> Gentele, a. a. O. S. 68.

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 178983 (1906); "Chem. Zentralbl." 1907 (l), S. 857.

An diese Methoden schließt sich die Erzeugung von Bleiweiß auf elektrolytischem Wege an<sup>1</sup>), welche aber heute noch wenig geübt wird und deshalb hier nicht näher besprochen werden soll.

Das Bleiweiß des Handels kommt in Form von unregelmäßigen oder regelmäßigen Stücken, in jener von Hütchen, ferner in Pulverform vor. Auch mit Leinöl dick angerieben, als "Bleiweiß in Öl", bildet es einen Handelsartikel.

Bleiweiß besitzt ein hohes spezifisches Gewicht (6,47 und darüber). Der Gehalt an Bleioxyd schwankt bei verschiedenen Bleiweißsorten des Handels zwischen 84 und 87  $^{0}/_{0}$ , derjenige an Kohlensäure ( $CO_{2}$ ) zwischen 11 und 16  $^{0}/_{0}$ , jener an Wasser zwischen 1 und 2,5  $^{0}/_{0}$ . Der Glühverlust variiert bei guten Bleiweißsorten zwischen 13 und 16  $^{0}/_{0}$ . Als Verunreinigungen kommen geringe Mengen Bleizucker, eventuell Kreide, von der Entsäuerung herrührend, in Betracht. Erstere sollen nicht mehr als 0,5, letztere nicht mehr als 1  $^{0}/_{0}$  betragen (Amsel).

Bleiweiß besitzt eine rein weiße bis schwach gelbliche Färbung, ist in Wasser unlöslich, völlig löslich in Salpeter- und Essigsäure, sowie in Natronlauge. Aus den neutralen oder alkalischen Lösungen fällt Schwefelammonium oder Schwefelakali, schwarzes Schwefelblei, welche Verbindung auch aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff erhalten wird. Schwefelsäure fällt weißes Bleisulfat, Chromsäure aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung, gelbes Bleichromat (Chromgelb). Auf der Kohle mit dem Lötrohre erhitzt, gibt Bleiweiß in der Oxydationsflamme Bleioxyd, in der Reduktionsflamme ein metallisches Bleikorn. Die Deckkraft der verschiedenen Bleiweißsorten ist eine sehr verschiedene. Die größte Deckkraft besitzt das holländische Bleiweiß. Der zuweilen bemerkbare rosenfarbige Ton mancher Bleiweißsorten soll in einem kleinen Silbergehalte des verwendeten Metalles seinen Grund haben 2).

Bleiweiß erfordert zur Herstellung von geriebener Farbe relativ geringe Mengen Firnis (nach Wurm 25 %). Als Malerfarbe wird es, um ein zu schnelles Trocknen zu verhüten, mit Mohnöl gerieben.

<sup>1)</sup> Siehe Dammers Chem. Technologie der Neuzeit 1911, II. Bd., S. 1024; Verfahren von Brown, ferner von Luckow, D. R. P. Nr. 91707 und 105143 u. a.

<sup>2)</sup> G. Zerr und R. Rübenkamp, Handbuch der Farbenfabrikation, 2. Aufl., 1909, S. 324.

Bleiweiß von relativ geringem spezifischen Gewicht verbraucht bedeutend mehr Öl als spezifisch schweres. Bei der Darstellung auf elektrolytischem Wege erhält man leicht solches Bleiweiß. Nach W. Hartmann 1) läßt sich dieses Produkt durch mechanischen Druck in ein spezifisch schwereres überführen.

Schwefelwasserstoffhaltige Luft wirkt auf Bleiweiß schwärzend, indem Schwefelblei gebildet wird, was seiner Verwendung in manchen Fällen hinderlich ist; da es sich auch mit Schwefel unter Umständen umsetzt, eignet es sich nicht zum Aufhellen gewisser schwefelhaltiger bunter Druckfarben. Durch die Bildung von Schwefelblei gebräunte Bleiweißfirnisschichten bleichen übrigens im Lichte wieder aus. welches Ausbleichen seinen Grund wahrscheinlich in der Bildung von Peroxyden beim Trocknen des Firnisses und in der durch dieselben herbeigeführte Oxydation des Schwefelbleis zu Bleisulfat haben dürfte<sup>2</sup>). Für Druckzwecke ist das Bleiweiß vorzüglich geeignet, besonders wenn es frei von Schwerspat ist und kein Bleiazetat enthält, nur trocknet die Farbe sehr rasch. Das Bleiweiß ist für den feineren Farbensteindruck heute noch eine kaum zu entbehrende Farbe, erfordert jedoch eine sehr sorgfältige Behandlung beim Reiben, weil die kleinste Verunreinigung der Reibflächen eine Trübung des Farbentones mit sich bringt. Am beliebtesten ist bei den Druckern zur Selbstherstellung der Farbe das "Kremserweiß in Hütchen".

Es ist schwer, mit einer anderen weißen Farbe einen Tondruck durch eine große Auflage hindurch gleichmäßig zu halten. Zu feineren Gravierungen läßt sich desgleichen nur Kremserweiß verwenden.

Bleiweiß von zu großem Gehalte an Hydroxyd gibt, mit Firnis gerieben, Farben, welche rasch verdicken, die Gegenwart von Harz befördert diesen Vorgang. Eine solche Druckfarbe wird bröckelig durch die Bildung von Bleiseifen, während eine richtig zusammengesetzte und mit reinem Leinölfirnis geriebene Bleiweißfarbe auch nach längerer Zeit noch geschmeidig bleibt (Rübenkamp)³).

Da das Bleiweiß, ebenso wie die übrigen Bleifarben, giftig ist, darf es nicht bei Herstellung von Abziehbildern verwendet werden.

Prüfung. Von Wichtigkeit ist die physikalische Prüfung: Bestimmung der Dichte, Deckkraft, sowie der Feinheit des Farbpulvers (über die Ausführung der letzteren Proben siehe Barytweiß, S. 48). Kremserweiß soll frei von Surrogaten sein, während gewisse

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 141883.

<sup>2)</sup> Siehe "Chem.-Ztg." 1910, S. 1126.

<sup>3)</sup> Farbe und Papier im Druckgewerbe I, S. 46.

Bleiweißsorten, wie z. B. Hamburger- und Venetianerweiß, stets mehr oder weniger Permanentweiß enthalten. Man prüft das Bleiweiß durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure bezw. Essigsäure, in welcher es sich vollständig lösen soll. Ist dies der Fall, so ist die Anwesenheit von Bleisulfat, Barytweiß oder von Ton ausgeschlossen. Bleisulfat läßt sich in dem bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure eventuell verbleibenden Rückstand durch Behandeln desselben mit Kalilauge, wobei es in Lösung geht, in dieser nachweisen, Barytweiß bezw. Ton verbleibt im Rückstande. Kalkverbindungen (Gips, Kreide) lassen sich in der Weise nachweisen, daß man eine Probe in heißer Salzzäure löst. Nach dem Abfiltrieren des Chlorbleis aus der kalten Lösung, Neutralisieren mit Ammoniak und Ausfällen des Bleis als Schwefelblei mit Schwefelammonium können die Kalkverbindungen im Filtrate mit oxalsaurem Ammonium (weißer Niederschlag) nachgewiesen werden.

Gutes Bleiweiß soll frei von löslichen Bleisalzen sein. Bei ungenügendem Waschen enthält es häufig Bleiazetat. Ein Gehalt an diesem gibt sich zuweilen schon durch den Geruch kund, läßt sich aber in jedem Falle nachweisen, wenn man das fragliche Bleiweiß mit Schwefelsäure verrührt und einige Tropfen Alkohol zusetzt, wobei, im Falle das Bleiweiß Bleiazetat enthält, der charakteristische Essigäthergeruch auftritt.

Bleisulfat, schwefelsaures Blei  $(PbSO_4)$ , "Mühlhausener Bleiweiß", auch "Metallweiß" genannt, verwendet. Dieses Präparat ist zwar an Weiße und Reinheit dem Kremserweiß ebenbürtig, besitzt aber eine weit mehr kristallinische Struktur und ist deshalb weniger deckfähig. Das Bleisulfat findet daher für sich allein gar keine Verwendung in den graphischen Gewerben, wohl aber wird es zur Abtönung anderer Farben (Chromgelb, Chromgrün) mit Vorteil gebraucht. Zur Herstellung von "Mühlhausener Bleiweiß" wird eine Bleisalzlösung mit äquivalenten Mengen von Schwefelsäure oder einem in Wasser gelösten Sulfat (Glaubersalz) versetzt, der Niederschlag durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt usw.

Freemanns "ungiftiges Bleiweiß" ist ein Gemenge von Bleisulfat, Zinkweiß, Magnesiumkarbonat und Blanc fixe; es dient gleichfalls als Bleiweißsurrogat.

Unter dem Namen "sublimiertes Bleiweiß" kam ein basisches Bleisulfat:  $Pb_3S_2O_9$ , in den Handel, welches aus sulfidischen Bleierzen hergestellt wurde und als Bleiweißsurrogat diente. Nach dem

Verfahren von L. Simons Hughes¹) erfolgt die Darstellung einer solchen Farbe auf trockenem Wege durch Verbrennung der feinst gepulverten Erze, welche mit Luft gemischt durch einen Ofenraum nach aufwärts geblasen werden, nachdem sie in der permanenten Zone einer nicht reduzierenden Flamme, welche sie passieren, entzündet wurden. Das entstandene feinst pulverige Produkt wird in eigenen Fangsäcken aufgefangen.

Eine gleichfalls der Hauptmenge nach aus basischem Bleisulfat bestehende Farbe wird als "Bleischnee" in den Handel gebracht.

Pattisons Bleiweiß ist Bleioxychlorid: Pb Cl<sub>2</sub>PbO. Diese weiße Farbe wird dargestellt, indem man eine heiße konzentrierte Lösung von Chlorblei mit einer ebensolchen von Ätzkalk fällt und dabei die beiden Lösungen sehr plötzlich aufeinander reagieren läßt, wodurch eine schnelle Umsetzung erzielt wird. Dies erreicht man, indem man die Flüssigkeiten aus zwei nebeneinander verlaufenden Röhren, welche einen seitlichen feinen Einschnitt haben, ausfließen und so in einer feinen Schicht aufeinander einwirken läßt, wobei augenblickliche Umsetzung der in genau quantitativ berechneten Mengen zusammentretenden Bestandteile stattfindet. Das Bleioxychlorid ist eine schön weiße, gut deckende und ziemlich widerstandsfähige Farbe, wird aber in den graphischen Gewerben nicht häufig verwendet.

### Antimonweiß.

Das als Bleiweißsurrogat früher in den Handel gebrachte "Antimonweiß", aus Antimonoxyd  $(Sb_2\,O_3)$  bestehend, konnte den Markt nicht behaupten; es fand als Druckfarbe ebensowenig Verwendung als das blendend weiße Wismutoxychlorid, welches als Malerfarbe Wismutweiß (Schminkweiß) beschränkte Anwendung findet.

Eine antimonhaltige weiße Farbe erhält man dadurch, daß die bei der verflüchtigenden Röstung von Schwefelantimon sich bildenden, aus . Antimonoxyd und Schwefeldioxyd bestehenden Dämpfe in einer Lösung oder Suspension von Kalzium-oder Bariumhydroxyd, bezw.-karbonat aufgefangen werden <sup>2</sup>). Es wird das betreffende Sulfit gebildet und mit Antimonoxyd niedergeschlagen, wodurch ein rein weißer Niederschlag entsteht, der als Farbe große Deckkraft besitzt.

### Wolframweiß.

Neuerer Zeit wurden wieder Versuche gemacht, die Wolframfarben, welche viele sehr gute Eigenschaften besitzen, in die Farben-

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 222203 (1908).

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 190657 (1907), dem L. Brunet in Brionde erteilt worden.

industrie praktisch einzuführen. C. A. F. Kahlbaum in Berlin nahm ein Deutsches Reichs-Patent (Nr. 91605) auf die Herstellung von weißen Deckfarben unter Verwendung jener wasserunlöslichen oder schwerlöslichen Salze der Wolframsäure, welche mit Schwefelwasserstoff keine gefärbten Sulfide geben, und zwar insbesondere der Salze der Erdalkalien.

In erster Linie ist das Kalksalz der Wolframsäure zu erwähnen. Dasselbe hat die Deckkraft des Bleiweißes, widersteht aber dem Schwefelwasserstoff und läßt sich auch als Wasser- resp. Leimfarbe verwenden. In den graphischen Gewerben fand es bisher keine Verwendung, da es zu teuer ist, doch dürfte es sich in speziellen Fällen lohnen, diese schöne und beständige Farbe an Stelle von Bleiweiß zu verwenden.

Im Anschluß an die früher bereits besprochenen weißen Druckfarben, denen ein mehr oder weniger großes Deckvermögen zukommt, sollen an dieser Stelle einige in den Druckverfahren als Lasurfarben verwendete weiße Farbmaterialien besprochen werden, und zwar das Magnesiaweiß und das Mischweiß, ferner das als Bestandteil von Streichmassen für Druckpapiere zuweilen benutzte Satinweiß.

# Magnesiaweiß und Mischweiß.

Magnesiaweiß, Transparentweiß ist basisches Magnesiumkarbonat: Mg (OH)<sub>5</sub>·4 Mg CO<sub>3</sub>; es wird durch Fällung von Magnesiumsalzen mit Natriumkarbonat als zartes, leichtes, weißes Pulver erhalten, während das Mischweiß Tonerdehydrat [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>] darstellt. Beide werden als Aufhellungsmittel für bunte Farben verwendet. Ihr Lichtbrechungsvermögen kommt jenem des Firnisses sehr nahe, so daß sie in dünnen Schichten absolut nicht decken. Diese Eigenschaft ist für graphische Zwecke um so wichtiger, als diese Materialien auch noch vorzüglich druckfähig sind. Man benutzt daher beide dazu, um einerseits Farben aufzuhellen und ergiebiger zu machen, ohne die Nuance zu beeinträchtigen, andererseits bewirken solche Zusätze bei spröden, brockigen Farben (Erdfarben, Zinnober, Ultramarin usw.) bessere Druckfähigkeit derselben und ein festeres Haften nach dem Auftrocknen. Aus diesen Gründen bildet sowohl das Transparentweiß als auch das Mischweiß einen wichtigen Bestandteil verschiedener Druckmittel (Druckcreme, Transparin usw.). Endlich dienen sie zum Anmischen von Tonfarben und Hilfsfarben, welche als Überoder Unterdruck verwendet werden.

Um das Durchschlagen des Firnisses beim lithographischen Druck mit Tonfarben auf (zu stark saugendes) Papier und das Verblassen der Farben nach dem Trocknen zu verhindern, werden beide Farbmaterialien, mit sehr dünnem Firnis gerieben, als Zusatz verwendet 1). Solche Zusätze eignen sich auch, um zähen Firnis, welcher stark klebt, leichter verdruckbar zu machen und zu verhindern, daß die fertigen Drucke kleben. Transparentweiß und Mischweiß bilden Bestandteile der im Handel erhältlichen Druckmittel zur Erzeugung einer matten Oberfläche und eines samtartigen Aussehens von Autotypien auf Kunstdruckpapier (z. B. Antilustrol). Ein vom Verfasser 2) untersuchtes derartiges Präparat enthielt als flüssigen Hauptbestandteil Holzöl 3). Tonerdehydrat ist ein wichtiges Substrat bei Herstellung von Farblacken für Druckzwecke (siehe diese).

Satinweiß. Unter der Bezeichnung "Satinweiß" wird eine weiße Kalkfarbe in den Handel gebracht, welche durch Umsetzung von Ätzkalk mit Tonerdesulfat nach der Gleichung:

 $3 Ca(OH)_2 + Al_2(SO_4)_3 = 3 CaSO_4 + Al_2(OH)_6$  erhalten wird. Satinweiß ist daher ein Gemenge von Tonerdehydrat mit Gips. Es wird zwar nicht als Druckfarbe verwendet, findet aber Verwendung als Bestandteil der Streichmasse von Druckpapieren, als Substrat für Teerfarbstofflacke usw.

# Rote Farben.

### Eisenfarben.

In diese Farbgruppe gehören aus natürlich vorkommenden Eisenerzen sowie aus Eisenvitriol durch entsprechende Behandlung gewonnene rote Farben, wie Eisenmennige, Englischrot u. a.

Eisenmennige wird aus verschiedenen Eisenerzen (Roteisenstein, Blutstein, Rasenerz, Brauneisenstein usw.) durch Glühen von sorgfältig ausgewählten Stücken in Flammöfen, Mahlen, eventuell Schlämmen des Glühproduktes dargestelit. Auch aus den an der Luft verwitterten Kiesabbränden der Schwefelsäurefabriken wird Eisenmennige gewonnen. Das Handelsprodukt ist ein feines Pulver von bläulich- bis bräunlichroter Farbe und guter Deckkraft.

**Englischrot** (Engelrot, Caput mortuum, Kolkothar, Venetianerrot, Italienischrot, Eisenrot, Badischrot, Rouge usw.).

<sup>1) &</sup>quot;Freie Künste" 1902, S. 40.

<sup>2) &</sup>quot;Photogr. Korresp." 1911, Bd. 48, S. 628.

<sup>3)</sup> Siehe dieses Werk Bd. II, S. 53.

Das Englischrot wird aus Alaunschlamm, aus Grubenocker (siehe S. 38) und aus den Rückständen der Verarbeitung von Eisenvitriol zu rauchender Schwefelsäure gewonnen. Aus den ersteren Produkten gewinnt man das Engelrot durch Kalzinieren der Niederschläge in Flammöfen oder in Muffeln. Das bei der Vitriolölgewinnung als Nebenprodukt erhaltene rohe Engelrot wird durch Sortieren der Glührückstände, Mahlen in Kollergängen und Balancemühlen, Kalzinieren des feinst gemahlenen Pulvers mit oder ohne Zusatz von Kochsalz und anderen Salzen, Mahlen, Schlämmen usw. raffiniert und als außerordentlich feines, heller oder dunkler rot bis violett (Morellensalz) gefärbtes Pulver in den Handel gebracht.

Die unter der Bezeichnung "Englischrot" zusammengefaßten Eisenoxydfarben kommen in den verschiedensten Nuancen vor. Sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Öl usw. und werden von Säuren nur schwer angegriffen. Sie besitzen eine sehr große Deckfähigkeit und sind sehr beständige Pigmente, welche, mit Firnis gerieben (sie erfordern 30 bis 50 %0 davon), gut trocknende Farben liefern. Mit den natürlichen und künstlichen Mineralfarben lassen sie sich in jedem Verhältnisse mischen, wovon in der Technik häufig Gebrauch gemacht wird.

Verfälscht werden diese billigen Farben selten; dagegen enthalten manche Sorten von Haus aus, außer geringen Mengen basischer Sulfate, etwas Kalk und Ton. Gips und Schwerspat oder Kreide kommen als Zuschlag bei den billigsten Sorten, welche aber in den Drucktechniken keine Verwendung finden, vor. Dagegen werden die roten Eisenfarben häufig mit Teerfarben geschönt und diese Produkte unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel gebracht. Da die verwendeten Teerfarben meist alkohollöslich sind, lassen sich dieselben bei derartig geschönten Farben durch Behandeln mit Alkohol nachweisen, welcher sich dabei rot färbt; auch verändern derartige Farben beim Erhitzen den Farbenton.

# Mennige.

Synonyma: Minium, Saturnrot, Mineralorange, Pariserrot, Red lead.

Im Handel werden zwei Sorten dieser roten Bleifarbe unterschieden, nämlich die hellere, höher im Preise stehende Orangemennige (Saturnzinnober, Mineralorange, Pariserrot, Saturnrot) und eine dunklere, die Kristallmennige (rote Mennige).

Mennige ist eine Blei-Sauerstoffverbindung, und zwar ein Blei-oxyd, der Zusammensetzung  $Pb_3$   $O_4$  entsprechend. Es entsteht beim Erhitzen von Bleioxyd (Pb O) unter Luftzutritt. Als Ausgangspunkt bei der Fabrikation dient metallisches Blei, welches zunächst unter Luftzutritt in Kalzinieröfen einem oxydierenden Schmelzen unterworfen wird, wobei sich Massikot (gelbes Bleioxyd) bildet. Dieses wird gemahlen, geschlämmt und nach dem Trocknen in den sogen. Färbeöfen unter Luftzufuhr gebrannt. Man erhält auf diese Weise die "rote Mennige".

Die erwähnten Öfen sind entweder Flammöfen oder Muffelöfen. Der in Fig. 32 abgebildete Merciersche Muffelofen 1) zeigt folgende Ein-

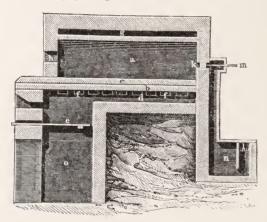


Fig. 32

richtung: Die Muffel a ist 21/2 m lang und 2 m breit; ihre Sohle liegt auf einer Eisenplatte b, unter der sich ein Kanal d von 20 cm Höhe hinzieht. Dieser Kanal ist durch eine Zunge geteilt und hat an jedem Ende zwei Roste e von 70 cm Länge und Breite. Die Feuergase ziehen aus den beiden Längskanälen in Seitenkanäle f, umkreisen die Muffel und vereinigen sich im Raum g. Die Züge k an der Hinterwand der Muffel sind mit Registern m

versehen, um den Luftzug in der Muffel genau regulieren zu können. n ist eine Kammer, welche zur Ansammlung des durch den Luftzug mitgerissenen Oxydstaubes bestimmt ist.

Die englische Orangemennige wird aus Bleiweiß durch Glühen (Kalzinieren) hergestellt und enthält stets kohlensaures Blei neben  $Pb_3$   $O_4$ . Diese Darstellung der Mennige war schon den Alten bekannt; Vitruvius berichtet bereits über diese Herstellungsweise.

Die Mennige hat das spezifische Gewicht von 8,3, infolgedessen zeigt sie bei angeriebenen Farben zuweilen das Bestreben, sich bei längerem Aufbewahren derselben zu Boden zu setzen. Als geriebene Farbe druckt und deckt sie sehr gut und ist auch ziemlich widerstandsfähig gegen den Einfluß von Licht und Luft; bei sehr langer

<sup>1)</sup> O. Dammer, "Handb. d. chem. Technologie", 4. Bd., 1898, S. 545.

Belichtung im Sonnenlicht nimmt sie eine braune Farbe an. Sie besitzt die allen Bleifarben zukommende Empfindlichkeit gegen schwefelwasserstoffhaltige Gase. Das Trocknen angeriebener Farben befördert die Mennige sehr kräftig, so daß es unter Umständen notwendig ist, entgegenwirkende Zusätze anzuwenden.

Außer als Farbe findet die Mennige noch vielseitige Anwendung in der Glasfabrikation und Keramik (Porzellanmalerei), für Rotstifte, Schiffsanstriche, Mennigkitt usw.

Als Verfälschungen der Mennige kommen Ziegelmehl, Rötel, Bolus, auch Schwerspat, Chinaclay u. a. in Betracht. Mennige wird mit Eosinfarbstoffen, deren Bleilacke ein sehr feuriges Rot aufweisen, geschönt. Derartige Präparate, welche, wenn sie beträchtliche Mengen an Bleilacken enthalten, im Handel den Namen "Antizinnober" und "Antikarmin" führen, sind natürlich, da der betreffende Bleilack¹) nichts weniger als lichtecht ist, nur insoweit echt, als die Mennige lichtbeständig ist.

Prüfung. Reine Mennige löst sich in verdünnter Salpetersäure mit einem Zusatze von etwas Oxalsäure bei gelindem Erwärmen unter Entweichen von Kohlensäure vollständig zu einer wasserhellen Flüssigkeit; ein Rückstand würde Verunreinigungen anzeigen. Gelbfärbung der Lösung deutet auf einen Gehalt an Eisen.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an  $Pb_3\,O_4$  wird durch Auflösen in Salpetersäure unter Zusatz von Oxalsäure, Milchsäure, Formaldehyd oder Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt. W. Obst ²) empfiehlt das Partheilsche Verfahren: 2,5 g Mennige werden mit 10 ccm Wasser, 5 ccm Milchsäure und 10 ccm 25 prozentiger Salpetersäure geschwenkt, wobei unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure und Azetaldehyd, ohne daß Erwärmung nötig wäre, innerhalb weniger Minuten Lösung eintritt. Das in der verdünnten Salpetersäure nicht Gelöste wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Dieser Rückstand darf  $2\,^0/_0$  nicht überschreiten, andernfalls liegt Verschnitt vor, in welchem Falle der unlösliche Rückstand näher zu untersuchen ist.

Zur Ermittlung einer etwaigen Schönung von Mennige mit Teerfarbstoffen (Eosin usw.) wird eine Probe mit Alkohol und einigen Tropfen Ammoniak behandelt. Geschönte Mennige gibt an die

<sup>1)</sup> Siehe "Farblacke aus roten Teerfarbstoffen".

<sup>2) &</sup>quot;Techn. Mitteil. f. Malerei", Bd. 24, 1908, S. 99.

Flüssigkeit Farbstoff ab, dieselbe färbt sich rot und zeigt eine intensive Fluoreszenz.

### Chromrot.

Synonyma: Persischrot, Wienerrot, Viktoriarot, amerikanisches Vermillon usw.

Chromrot:  $Pb_2(OH)$   $CrO_4$ , ist das höchst basische Bleichromat in der Reihe der aus Bleichromaten bestehenden Farben (siehe S. 79). Für die Darstellung von Chromrot kommen nach Rübenkamp (a. a. O., S. 537) folgende Verfahren in Betracht: a) Umsetzung des basischen Bleikarbonates mit Kaliummonochromat; b) Behandeln des infolge seiner Herstellung stark alkalihaltigen, basischen Chlorbleis mit Kaliumchromaten. Das erstere Verfahren ist infolge seiner Einfachheit und Zuverlässigkeit heute wohl das am häufigsten angewendete.

Chromrot findet nur selten Verwendung in den graphischen Druckgewerben.

Prüfung. In verdünnter Salpetersäure löst sich reines Chromrot zu einer klaren, roten Lösung, wodurch es sich von Mennige und Zinnober unterscheidet. Beim Behandeln mit Schwefelsäure bildet sich unlösliches Bleisulfat, mit Salzsäure entsteht schwer lösliches Bleichlorid. Im übrigen verhält sich das Chromrot gegen Reagentien analog den gelben Chromfarben (siehe diese).

#### Zinnober.

Synonyma: Vermillon, Cinabre, Chinesischrot, Patentrot, Scharlachzinnober.

Der Zinnober ist eine Verbindung von Schwefel mit Quecksilber und findet sich als Mineral (Bergzinnober) in der Natur an einigen Orten (Idria in Krain, Almaden in Spanien, in Kalifornien und a. a O.). Der natürliche Zinnober ist als Farbe kaum verwendbar, er bildet aber das wichtigste Erz zur Gewinnung von Quecksilber, aus dem der künstliche Zinnober hergestellt wird.

Diese Herstellung kann auf verschiedene Weise geschehen; man unterscheidet das trockene und das nasse Verfahren.

Das trockene Verfahren, wie es in Idria ausgeübt wird, besteht in folgendem: Es werden fast äquivalente Mengen von Quecksilber und fein gepulvertem Schwefel in mit Längsleisten (Federn) versehene Rollfässer gebracht, welche sich ziemlich rasch um ihre Achse drehen, und in denen eine innige Mischung der Materialien erfolgt, wobei schließlich eine schwarze Masse, das "Mohr" resultiert. Durch Er-

hitzen der so erhaltenen Masse auf etwa 150 °C wird die Vereinigung des Schwefels mit dem Quecksilber zu schwarzem Schwefelquecksilber herbeigeführt, welches dann sublimiert wird. Diese beiden Operationen werden in eisernen, birnförmigen Sublimiergefäßen, welche in Zugflammöfen eingesetzt sind, vorgenommen. Die Sublimiergefäße sind mit blechernen Helmen versehen, welche nach erfolgter Vereinigung des Schwefels mit dem Quecksilber durch tönerne ersetzt werden, die mit ebensolchen Vorlagen verbunden sind. Die Feuerung wird nun verstärkt, und es beginnt, nachdem der überschüssige Schwefel verbrannt ist, die Sublimation des Zinnobers, welcher nach Beendigung der Operation und dem Zerschlagen der Vorlagen als dunkelviolette, graphitisch glänzende, kristallinische Masse "Stückzinnober", welche zerrieben ein rotes Pulver gibt, erhalten wird.

Dieser Rohzinnober wird nun auf Naßmühlen (siehe S. 21) feinst gemahlen, dann zur Entfernung des Schwefelüberschusses (Raffination) mit Pottaschelösung 10 Minuten gekocht, mit kochendem und dann mit kaltem Wasser wiederholt gewaschen und schließlich bei 70 bis 80 °C getrocknet.

Der gemahlene und gesiebte Zinnober kommt als hellroter (HR, Karminzinnober), dunkelroter (DR, Patentzinnober) und chinesischer Zinnober (C) in den Handel.

Der in China erzeugte Zinnober galt lange Zeit als die feurigste, brillanteste Sorte, wenngleich dies heute kaum mehr zutrifft. Er wird durch Eintragen von Quecksilber in geschmolzenen Schwefel dargestellt und die auf diese Weise erzielte blutrote Masse einer Sublimation unterzogen. Das erhaltene Produkt wird naß gemahlen und einer Art Schlämmprozeß unter Verwendung leim- und alaunhaltigen Wassers unterworfen, wobei man ein sehr feines Pulver erhält, welches gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Auf nassem Wege wird der Zinnober nach verschiedenen Verfahren hergestellt; das eine derselben besteht darin, daß man Quecksilber mit Schwefel und Kalilauge unter Rühren erwärmt. Nach einem anderen Verfahren wird Präzipitat mit Schwefelammonium behandelt oder mit Natriumthiosulfatlösung eingedampft, oder man behandelt Quecksilberchlorür (Kalomel) mit einer Lösung von Natriumthiosulfat in der Hitze, wobei Quecksilbersulfid entsteht, das mit einer Schwefelalkalilösung eingedampft wird.

In allen diesen Fällen entsteht zuerst eine braune Verbindung, welche durch vorsichtiges Erhitzen in die rote übergeführt wird.

Auch der auf nassem Wege hergestellte Zinnober wird durch nachträgliches Behandeln mit Pottaschelösung von einem etwaigen Schwefelüberschusse befreit, gut gewaschen und getrocknet. Der auf nassem Wege erhaltene Zinnober ist heller als das auf trockenem Wege gewonnene Produkt.

Der Zinnober des Handels, wie er zur Herstellung von Druck] farben bezw. als Malerfarbe verwendet wird, bildet ein intensiv scharlachrotes, außerordentlich feines Pulver, dessen Farbennuance je nach der Sorte verschieden ist und von der Größe der Farbteilchen abhängt. Das spezifische Gewicht des Zinnobers ist 8,2. Bei Erhitzen unter Luftausschluß bis auf 200° C verändert der Zinnober seine Farbe, wird dunkel bis schwarz, nimmt aber beim Abkühlen, wenn er nicht höher erhitzt wurde, seine ursprüngliche Farbe wieder an. Er sublimiert bei schwacher Rotglut.

Manche Sorten von Zinnober schwärzen sich relativ rasch an der Luft und im Lichte. Diese Änderung der Farbe kann durch Luftabschluß verhindert werden. Die Verträglichkeit des Zinnobers mit Bleifarben hängt mit diesem Umstande nicht zusammen, sondern wird von einem eventuellen Gehalte des Zinnobers an freiem Schwefelbeeinflußt, in welchem Falle in dem Gemische schwarzes Schwefelblei entsteht und die Farbe desselben verändert wird.

Verwendung von Zinnober als Druckfarbe. Der Zinnober gibt eine vorzüglich deckende Druckfarbe, wenn er mit Firnis entsprechend gerieben wird. Feuchter Zinnober liefert dabei eine Farbe, welche oft matte, wollige Drucke gibt. Zinnober ist in manchen Fällen eine schwer zu verdruckende Farbe; Zusätze von Mischweiß oder von solches enthaltenden Druckmitteln erhöhen seine Druckfähigkeit.

Als Buchdruckfarbe verdruckt er sich am besten, wenn man ihn mittelstark angerieben verwendet. Druckereien beziehen mitunter Zinnober als Druckfarbe in Teigform und können daher je nach Bedürfnis die Konsistenz der Farbe verändern. Bei rauhen, farbigen Papieren empfiehlt sich ein Vordruck mit Zinkweiß, und erst nach dem Trocknen desselben das Bedrucken mit der Zinnoberfarbe, welche einen kleinen Zusatz von venetianischem Terpentin erhalten hat.

Zinnober auf Goldgrund wird zuweilen (wenn der Goldgrund kupferhaltige Bronze enthält und der Zinnober freien Schwefel) bräunlich, weshalb in diesem Falle von seiner Verwendung gern Abstand genommen wird. Aus demselben Grunde ist es zu verwerfen, für den Druck mit Zinnober Kupfer- oder Messingklischees zu verwenden, ohne selbe vorher vernickelt oder verstählt zu haben 1).

Wegen eines eventuellen Gehaltes des Zinnobers an freiem Schwefel ist auch die Verwendung von Messingzylindern in der Presse zu vermeiden. Hat man keine andere Maschine zur Verfügung, so empfiehlt es sich, den Zylinder mit einem geeigneten Lack<sup>2</sup>) zu überstreichen: besser noch ist es, denselben vernickeln zu lassen<sup>3</sup>).

Zinnober sollte nicht mit Blei- oder Kupferfarben gemischt werden, da, im Falle der Zinnober freien Schwefel enthält, Bildung von Schwefelblei bezw. Schwefelkupfer und damit ein Nachdunkeln der Farbe eintreten kann. Was die Lichtechtheit des Zinnobers anbelangt, so ist dieselbe durchaus nicht so groß, als man häufig annimmt. Als Druckfarbe mit Firnis geriebener Zinnober verändert insbesondere bei Gegenwart von freiem Schwefel im Lichte die Farbe; er dunkelt nach. Ölfarben mit reinem, schwefelfreiem, sublimiertem Zinnober hergestellt, können aber doch als lichtechte Farben bezeichnet werden<sup>4</sup>)

Zinnober verdruckt sich beim Steindrucke, mit größeren Mengen mittelstarkem Firnis versetzt, schlecht. weshalb man in einem solchen Falle besser schwächeren Firnis zum Verdünnen verwendet und das bessere Haften am Papier, das dadurch beeinträchtigt wird, durch Zusatz von Sikkativ herbeiführt 5).

Im Buchdruck wird reiner Zinnober nicht häufig verwendet: meist benutzt man zinnoberhaltige Mischfarben, so z.B. Gemenge von Engelrot mit Zinnober, welche zuweilen auch als Karminzinnober bezeichnet werden, oder Mischungen von Zinnober mit Geraniumlack (Brillantzinnober), welchen unter Umständen noch Krapplack zugesetzt wird 6).

Als Zinnoberimitation, Vermillonet, Zinnoberersatz, Antizinnober bezeichnet man Farben, welche keinen Zinnober enthalten, sondern gewöhnlich aus auf Mennige niedergeschlagenen Eosinfarbstoffen bestehen. Dieselben finden statt Zinnober für billigere Drucksachen Verwendung (siehe Farblacke).

<sup>1) &</sup>quot;Deutscher Buch- und Steindrucker" 1907.

<sup>2)</sup> Z. B. Zaponlack.

<sup>3) &</sup>quot;Papier-Ztg." 1898 (I.), S. 1211.

<sup>4)</sup> A. Eibner, "Materialienkunde" 1909, S. 405.

<sup>5) &</sup>quot;Freie Künste" 1909, S. 116.

<sup>6) &</sup>quot;Deutscher Buch- und Steindrucker" 1907.

Prüfung. Reiner Zinnober verbrennt bei Luftzutritt erhitzt zu Schwefeldioxyd unter Entwicklung von Quecksilberdampf.

Von den übrigen roten Pigmentfarben unterscheidet er sich auch durch sein Verhalten zu einer ammoniakalischen Silbernitratlösung. Er nimmt nämlich, mit einer solchen Lösung übergossen, eine braune bis schwarze Farbe an.

Zusätze von Barytweiß, Gips und dergl. dienen zuweilen zur Gewichtsverfälschung. Derartige Fälschungen lassen sich dadurch nachweisen, daß man eine Probe des fraglichen Zinnobers in einem Porzellantiegel erhitzt. Der Zinnober verflüchtigt sich dabei vollkommen, die Gewichtsverfälschungen bleiben zurück. Der Rückstand soll höchstens  $^{1}/_{2}$   $^{0}/_{0}$  betragen. Diese Probe kann auch bei mit reinem Firnis angeriebener Farbe angewendet werden.

Zur Prüfung von Zinnober auf einen etwaigen Gehalt an freiem Schwefel empfiehlt Rübenkamp<sup>1</sup>), denselben auf ein blankes Messingblech aufzureiben und anzufeuchten; bei Gegenwart von freiem Schwefel schwärzt sich das Blech.

Zur Prüfung auf einen Gehalt an Schwefelantimon kocht man den fraglichen Zinnober mit verdünnter Salzsäure, filtriert und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein. Das Entstehen eines orangeroten Niederschlages deutet auf die Gegenwart von Antimon. Der auf nassem Wege hergestellte Zinnober enthält zuweilen nicht völlig ausgewaschenes Quecksilbernitrat. In diesem Falle färbt er sich, mit Schwefelammoniumlösung befeuchtet, dunkler. Diese Erscheinung tritt auch bei einem Gehalte des Zinnobers an Bleichromat oder Mennige auf. Man behandelt zum Nachweise solcher Zusätze die betreffende Probe mit Salpetersäure (D=1,18). Bei Gegenwart größerer Mengen Mennige tritt Braunfärbung ein. Das Filtrat ist auf Chrom, Blei und Quecksilber zu prüfen. Häufig wird der Zinnober mit organischen Farbstoffen (Teerfarben) geschönt. Derartiger Zinnober gibt beim Behandeln mit Alkohol oder Alkohol und Kalilauge an die Flüssigkeit Farbstoff ab.

Anschließend an den Zinnober soll noch einer Quecksilberfarbe Erwähnung getan werden. Es ist dies der sogen. Jodzinnober (Searlet, Ecarlat, Scharlachrot), eine Verbindung von Quecksilber mit Jod ( $HgJ_2$ ), welche durch Fällung von Quecksilbersalzlösungen mit Jodkalium als prachtvoll roter, schwerer Niederschlag erhalten wird,

<sup>1) &</sup>quot;Farbe und Papier" 1900 (I.), S. 55.

aber leider nicht nur sehr teuer, sondern auch wenig beständig ist und daher keine Verwendung in den graphischen Druckgewerben findet.

### Antimonzinnober.

Der Antimonzinnober, Antimonoxysulfuret  $(Sb_6 S_6 O_3)$  wird als Druckfarbe kaum verwendet, obwohl er ein feuriges, als Firnisfarbe ziemlich lichtbeständiges Rot darstellt, da man heute eine große Zahl weit ausgiebigerer Teerfarblacke besitzt, welche billiger sind und sich besser verdrucken lassen.

### Kadmiumrot.

Kadmiumrot ist ein neuer, künstlich hergestellter Mineralfarbstoff (Substratfarbstoff), welcher ein unscheinbares, rotes Pulver darstellt, das, mit Firnis gerieben, eine dem Zinnober ähnliche Farbe liefert. Es besteht aus Kadmiumsulfid und Kadmiumselenid mit einem entsprechenden Gehalte an Barytweiß, welches nötig ist, die Brillanz der Farbe zur Geltung zu bringen (Eibner) 1). Kadmiumrot ist lichtecht, gut deckend und ausgiebig, doch ist sein Preis ein solcher, daß es wahrscheinlich als Druckfarbe kaum verwendet werden und seine Verwendung auf jene als Malerfarbe beschränkt bleiben dürfte.

# Gelbe Farben. Chromgelb.

Versetzt man die wässerige Lösung eines Alkalichromates mit entsprechenden Mengen von in Wasser gelösten Bleisalzen, so erhält man einen feuriggelben Niederschlag von Bleichromat nach der Gleichung:

$$Pb(C_2 H_3 O_2)_2 + Na_2 Cr O_4 = 2 Na C_2 H_3 O_2 + Pb Cr O_4.$$

Behandelt man die Fällung, welche eine sehr reine, helle, gelbe Farbe zeigt, mit verdünnter, wässeriger Natronlauge in der Wärme, so entstehen basische Bleichromate, z. B.

 $2\ Pb\ Cr\ O_4 + 2\ Na\ OH = Pb\ Cr\ O_4 \cdot Pb\ (OH)_2 + Na_2\ Cr\ O_4,$  und die Farbe des Niederschlages wird mit zunehmender Basizität immer roter. Die im Handel vorkommenden Chromgelbsorten besitzen eine zitronengelbe bis rötlichgelbe Farbe; an diese schließen sich die verschiedenen Chromorange und als basischestes Bleichromat das Chromrot (siehe S. 74) an. Die hellen Chromgelbsorten enthalten neben Bleichromat Bleisulfat in wechselnden Mengen und

<sup>1) &</sup>quot;Materialienkunde" 1909, S. 143.

werden durch gleichzeitige Fällung des löslichen Bleisalzes als Chromat und Sulfat gewonnen.

Zur Herstellung von Chromgelb verwendet man außer dem in Wasser leicht löslichen Bleizucker (Bleizzetat)  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + H_2O_2$ und dem Bleinitrat  $Pb(NO_3)_2$  noch das schwer lösliche Chlorid  $Pb(NO_3)_2$ welches sich mit Chromsalzlösungen leicht zu Bleichromat umsetzt, ferner das Karbonat in Form von Bleiweiß, welches, in der Siedehitze mit wässeriger Kaliumchromatlösung behandelt, leicht in basisches Bleichromat übergeht, weshalb es in neuerer Zeit zur Herstellung von rotstichigen Chromgelbsorten (Chromorange) und von Chromrot benutzt wird. Als Regel bei Herstellung von Chromgelb gilt, daß die Fällung in möglichst verdünnter Lösung vorgenommen wird. Wenn es sich um hellgelbe Chromgelbsorten handelt, wird eine mit entsprechenden Mengen Schwefelsäure versetzte Lösung von Bichromat verwendet, wodurch bei der Fällung ein aus Bleichromat und Bleisulfat bestehender Niederschlag erhalten wird. Für dunklere Sorten von Chromgelb und für Chromorange benutzt man basische Bleisalze und Monochromat. Die Umsetzung erfolgt in letzterem Falle nach der Gleichung:

 $Pb(C_2H_3O_2)_2 + nPbO + K_2CrO_4 = PbCrO_4 \cdot nPbO + 2KC_2H_3O_2$ , wobei n jede Größe von 2 abwärts sein kann; n=1 würde dem Chromrot (siehe S. 74) entsprechen, das die basischeste, als Farbe bekannte Bleichromsäureverbindung darstellt<sup>1</sup>).

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien haben die Eigenschaft, dem normalen Bleichromat die Hälfte der Chromsäure zu entziehen und dasselbe dadurch in eine basische Verbindung überzuführen:

$$2 \operatorname{Pb} \operatorname{Cr} O_4 + 2 \operatorname{Na} \operatorname{OH} = \operatorname{Pb} \operatorname{Cr} O_4 \cdot \operatorname{Pb} (\operatorname{OH})_2 + \operatorname{Na}_2 \operatorname{Cr} O_4.$$

Die entstehenden Chromorange nehmen eine um so rötlichere Nuance an, je intensiver die Einwirkung des Ätznatrons erfolgt, je vollkommener also die Überführung in die basische Verbindung vor sich geht. Man kann also auf diesem Wege Chromorange herstellen, hat aber Verluste, da die Wiedergewinnung und Verwertung des als Nebenprodukt entstehenden Natriummonochromates Schwierigkeiten macht.

Um die bei der Behandlung von Bleichromat mit Ätzalkalien auftretenden Verluste zu vermeiden, verwendet man praktisch statt

<sup>1)</sup> Zerr und Rübenkamp, "Handb. d. Farbenfabrikation", 2. Aufl., 1909, S. 363.

Bleichromat, Bleichromat-Bleisulfat, wobei basisches Bleichromat und Natriumsulfat entstehen:

$$Pb\ Cr\ O_4 \cdot Pb\ SO_4 + 2\ Na\ OH = Pb_2(OH)_2\ Cr\ O_4 + Na_2\ SO_4.$$

Die Nuance der resultierenden Chromorange richtet sich nach dem Bleisulfatgehalt des der Behandlung unterworfenen Chromgelbes.

Die Bleichromate des Handels sind, wie bereits erwähnt, wenn es sich um hellgelbe Sorten handelt, bleisulfathaltig. Dies kann nicht als Fälschung hingestellt werden, weshalb die Bezeichnung "chemisch rein" für solche Chromgelbsorten zu dulden ist. Dagegen gibt es eine Reihe Zusatzmittel zu den verschiedenen Chromgelbsorten, welche auf eine Verbilligung des Produktes abzielen und unter Umständen als Fälschungen zu betrachten sind. Hierher gehören Schwerspat, Gips, Kaolin, Infusorienerde usw., von denen die hellen Sorten Chromgelb sehr viel vertragen. Die erhaltenen Mischgelbe werden, wenn es sich nicht um eine absichtliche Fälschung handelt, von den betreffenden Fabrikanten nicht als Chromgelb, sondern als Neugelb, Baltimoregelb, Amerikanischgelb, Parisergelb und unter anderen Bezeichnungen zu entsprechenden Preisen in den Handel gebracht.

Prüfung. Den Farbwert einer Chromgelbsorte bestimmt man am besten, indem man jene Menge Berlinerblau ermittelt, welche zur Herstellung einer bestimmten grünen Farbe erforderlich ist, wobei man von bestimmten "Standards", welche zum Vergleiche dienen, ausgehen muß, um richtige Resultate zu erhalten. Als "Standard" dient einerseits Chromgelb, andererseits das zur Herstellung der grünen Farbe (Seidengrün) benutzte Berlinerblau (siehe S. 87). Die Bestimmung der Deckkraft geschieht am einfachsten nach der vom Verfasser angegebenen kolorimetrischen Methode (siehe diese).

Chromgelb bezw. Chromorange löst sich in verdünnter warmer Salpetersäure vollständig auf. Bleibt ein weißer Rückstand, so deutet dies auf das Vorhandensein von Bleisulfat, Barytweiß, Ton oder dergl. In Kalilauge ist reines Chromgelb vollkommen mit gelber Farbe löslich. Ein hierbei bleibender Rückstand läßt gleichfalls auf einen Gehalt der untersuchten Farbe an Kaolin, Barytweiß und dergl., eventuell auf Gips schließen. Bei Gegenwart von Barytweiß, Kaolin und Infusorienerde bleibt auch beim Lösen in kochender Salzsäure ein weißer, unlöslicher Rückstand; ist nur Gips vorhanden, so findet völlige Lösung statt.

Mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, gibt Chromgelb eine grüne Lösung und einen weißen Niederschlag (Bleisulfat) zum Unterschiede von Zinkgelb, das wohl eine grüne Lösung, aber keinen Niederschlag gibt, und von gelben Lacken, welche eine gelbe Lösung geben. Der weiße Niederschlag färbt sich, mit Schwefelammonium, betupft, schwarz (Unterschied von Barytgelb). Auf der Kohle vor dem Lötrohre geben die Bleichromatfarben in der Reduktionsflamme ein Bleikorn. Gute Sorten von Chromgelb sollen keine freie Säure enthalten, da solche Produkte sich schlecht mit Firnis reiben lassen und die sauren Chromgelbe im Steindrucke wegen ihrer schädlichen Wirkung auf den Stein gefürchtet sind.

Bezüglich der Verwendung der Chromgelbe, bezw. der Bleichromate als Druckfarben ist zu bemerken, daß diese Farben relativ geringe Mengen Firnis zum Reiben erfordern, sich sehr gut verdrucken lassen und zu den bestdeckenden Farben gehören. Sie gelten als lichtechte Druckfarben, wenngleich manche Chromgelbe im Lichte mit der Zeit nachdunkeln und einen grünlichen bis bräunlichen Ton annehmen und besitzen die Nachteile aller Bleifarben, bei Einwirkung von Schwefel leicht Bleisulfid zu bilden. Sie wirken auf den verwendeten Leinölfirnis als Sikkativ, weshalb diese Farben gut trocknen. Die Chromgelbe lassen sich nicht mit schwefelhaltigen Farben, wie Ultramarin, Zinnober, Lithopone u. a., mischen, und man muß in solchen Fällen anstatt des Chromgelbs das weniger deckende Zinkgelb (siehe S. 83) verwenden.

# Barytgelb.

Synonyma: Permanentgelb, Steinbühlergelb, Ultramaringelb.

Diese Farbe ist Bariumchromat,  $BaCrO_4$ , und wird durch Fällung von Bariumchloridlösungen mit Kaliumchromat erhalten. Das Barytgelb ist ein helles Gelb von nicht besonders großer Deckkraft, aber guter Trockenfähigkeit.

Durch ihr Verhalten zu Reagentien ist die Farbe gut charakterisiert und leicht von anderen gelben Farben zu unterscheiden. Salzsäure löst Barytgelb mit gelber Farbe, die Lösung färbt sich beim Kochen mit Alkohol grün und entwickelt Aldehyd. Schwefelsäure fällt aus der salzsauren Lösung einen weißen Niederschlag von Bariumsulfat ( $BaSO_4$ ), der in Säuren unlöslich ist. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium bewirken keine Änderung der Farbe (Unterschied von Chromgelb).

Als Druckfarbe wird es ebenso wie das Kalzium- und Strontiumchromat (Gelbin) wenig verwendet; das Eisenchromat, welches gleichfalls eine intensiv gelbe Farbe besitzt (Sideringelb), wird zuweilen, wenn auch nicht häufig, zur Herstellung grüner Farben benutzt, indem man es mit Berlinerblau mischt.

## Zinkgelb.

Synonyma: Samtgelb, Zitronengelb.

Der Hauptsache nach basisches Zinkchromat, wird weniger direkt als Druckfarbe als zur Herstellung der Zinkgrüne (Gemische von Zinkgelb und Miloriblau) verwendet. Bei Herstellung von Zinkgelb wird vom Zinkoxyd ausgegangen, indem man Zinkweiß in Wasser feinst verteilt, es sodann durch Zusatz einer bestimmten Menge Schwefelsäure zum Teil in Zinksulfat überführt, welches mit einer Lösung von Kaliumbichromat gefällt wird. Das nach diesem Verfahren erhaltene Produkt besteht im wesentlichen aus einem Doppelsalze von Zinkmonochromat und Kaliumbichromat:  $3 Zn Cr O_4 \cdot K_2 Cr_2 O_7$  mit wechselnden Mengen Zinkoxyd (Zerr und Rübenkamp¹). Das Zinkgelb besitzt eine zarte, feurige, ziemlich helle, gelbe Farbe; es gibt, mit Firnis verrieben, eine gut verdruckbare Farbe, welche sich mit sulfidhaltigen Farben ohne Anstand mischen läßt. Es ist weniger deckend als Chromgelb und steht in dieser Beziehung auch hinter dem Kadmiumgelb zurück.

Prüfung. Reines Zinkgelb ist in Salzsäure mit gelber Farbe löslich; auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht kein Niederschlag. Mit Schwefelammonium betupft tritt keine Schwärzung ein (Unterschied von Chromgelb). Mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, erhält man eine grüne Lösung und keinen Niederschlag.

# Neapelgelb.

Synonyma: Antimongelb, Jaune de Rome, Giallolino.

Diese Farbe ist eine Verbindung von Antimonsäure mit Blei, deren Färbung durch einen größeren oder geringeren Gehalt an Bleioxyd nuanciert wird. Sie ist eine seit langem bekannte, sehr haltbare Maler- und Druckfarbe. Zur Herstellung derselben mischt man Brechweinstein (Kalium-Antimontartrat) mit Bleinitrat und erhitzt das Gemenge unter Zusatz von Kochsalz vorsichtig zum Schmelzen. Die Nuance des Produktes ist von der Temperatur bei der Herstellung abhängig, je größer diese war, desto heller fällt die Farbe aus (zitron-

ı) A. a. O. S. 342. Über die Herstellung von Zinkgelb und Zinkgrün siehe auch "Farben-Ztg." 1908, S. 618.

und schwefelgelbe Sorten). Läßt man das Gemenge mehr sintern als schmelzen, so erzielt man dunkelorangefarbene Sorten. Auch durch Glühen einer Blei-Antimonlegierung mit Salpeter und Kochsalz, Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Mahlen¹) und Trocknen erhält man Neapelgelb.

Im Handel kommt Neapelgelb in etwa sechs Farbabstufungen vor, welche zwischen einem eigentümlichen grünlichen Gelb und einem etwas ins Rosa ziehenden Orange liegen. Es deckt weniger gut als Chromgelb und steht auch hinter diesem an Intensität der Färbung zurück. Neapelgelb liefert, mit Firnis gerieben, Druckfarben von sehr guter Verdruckbarkeit und Beständigkeit, welche im Mehrfarbendrucke häufig verwendet werden.

Prüfung. Neapelgelb ist als Farbe durch sein Verhalten zu Reagentien gut charakterisiert. Vor dem Lötrohre auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, liefert es ein Bleikorn und verbreitet beim Anblasen einen starken weißen Rauch Mit Schwefelammonium befeuchtet, wird es schwarz. Mit Schwefel und Soda im Pörzellantiegel geschmolzen und mit Wasser behandelt, erhält man einen schwarzen Rückstand (Schwefelblei) und ein wenig gefärbtes Filtrat, welches auf Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaktion einen orangeroten Niederschlag von Antimonsulfid liefert, der in Schwelammonium löslich ist. Salz- und Salpetersäure wirken nur schwierig ein und geben eine farblose Lösung. Es wird zuweilen mit Ocker oder basischem Chlorblei verfälscht.

# Kadmiumgelb.

Kadmiumgelb ist Kadmiumsulfid (CdS); es bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung von Kadmiumsalzen, beim Behandeln solcher Lösungen mit Schwefelalkalien, ferner beim Erhitzen von Kadmiumkarbonat mit Schwefelblumen im bedeckten Tiegel. Für die Herstellung von leuchtenden, klaren Farben kommt in erster Linie die Fällung mit Schwefelwasserstoff in Betracht, welche die feurigsten Töne liefert.

Zur Gewinnung heller, gelber Sorten wird das Einleiten von Schwefelwasserstoff in die fünf- bis zehnprozentige, kalte, neutrale Lösung des betreffenden Kadmiumsalzes (meist wird das Sulfat ver-

<sup>1)</sup> Die Farbe darf nicht auf eisernen Mühlen oder Walzen gemahlen werden, da Verunreinigungen durch Eisen ein Nachdunkeln der Farbe mit sich bringen.

wendet) unterbrochen, sobald die Hälfte des Salzes gefällt ist, andernfalls erhält man etwas dunklere Sorten (Munkert<sup>1</sup>).

Führt man die Schwefelwasserstoffällung in der Wärme aus, so resultieren dunklere gelbe Sorten. Für orangefarbiges Kadmiumgelb (Kadmiumorange) verwendet man am besten zwei- bis dreiprozentige Lösungen und fällt warm, bezw. heiß, wobei ein Zusatz von  $5~^{\rm o}/_{\rm o}$  Salzsäure und stete Bewegung der Flüssigkeit während des Einleitens von Schwefelwasserstoff vorteilhaft ist (Munkert, a. a. O.).

Das Trocknen der gut gewaschenen Niederschläge erfolgt bei Temperaturen, welche 30°C nicht übersteigen sollen. Das spezifische Gewicht der Kadmiumgelbsorten schwankt zwischen 3,906 (helles Kadmiumgelb) und 4,513 (Kadmiumorange).

Das Kadmiumgelb ist eine sehr feurige und beständige Farbe von ziemlich gut deckenden Eigenschaften. Es ist in Kalilauge, Ammoniak und Schwefelammonium unlöslich, in verdünnten Säuren in der Kälte wenig, in konzentrierter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich. Das hellgelbe Kadmiumsulfid geht bei Einwirkung von verdünnten Säuren in die gelbrote Modifikation über.

Als Druck- und Malerfarbe ist das Kadmiumgelb durch Ausgiebigkeit, gute Druckfähigkeit und große Brillanz ausgezeichnet; es kommt gewöhnlich in vier Nuancen (Hell-, Mittel-, Dunkel- und Orange-Kadmium) in den Handel. Bezüglich Lichtbeständigkeit ist zu bemerken, daß den dunkleren Sorten eine größere Lichtechtheit als den hellen Sorten zukommt (Munkert, a. a. O) Im allgemeinen ist die Lichtbeständigkeit um so größer, je reiner das betreffende Präparat ist. Durch Fällung mit Polysulfiden hergestelltes Kadmiumgelb enthält freien Schwefel und ist weniger lichtecht als reines Kadmiumsulfid. Dasselbe gilt von den kadmiumkarbonathaltigen Sorten (Eibner). Als schwefelhaltige Farbe darf Kadmiumgelb nicht mit Kupfer- oder Bleifarben vermischt oder mit solchen überdruckt werden 2)

Die hellsten Kadmiumgelbsorten (Zitron) enthalten häufig Kadmiumoxalat oder -karbonat, welche Verbindungen als weiße, unlösliche Substrate auf das Kadmiumgelb aufhellend wirken; auch werden helle Kadmiumgelbe in den Handel gebracht, welche durch Fällen von zinkhaltigen Kadmiumsalzlösungen mit Alkalisulfiden gewonnen

<sup>1) &</sup>quot;Die Normalfarben" 1905, S. 48.

<sup>2)</sup> Nach Munkert (a. a. O., S. 52) soll sich reines Kadmiumgelb, welches keinen freien Schwefel enthält, mit Bleiweiß mischen lassen, ohne mißfarbig zu werden. Dagegen soll ein Schwefelgehalt, sowie ein solcher von Schwefelzink zur Bildung von Schwefelblei Veranlassung geben.

werden und aus einem Gemenge von Kadmiumsulfid und Zinksulfid bestehen. Nach Eibner (a. a. O.) sind die stark zinkhaltigen Kadmiumgelbe als Verschnittfarben zu betrachten.

Prüfung. Als Zusätze bezw. Verunreinigungen können im Kadmiumgelb Zinksulfid, Zinkweiß, Zinkkarbonat, Kadmiumkarbonat und -oxalat (in zitrongelben Sorten) und Arsensulfid vorkommen.

Nach Büchner<sup>1</sup>) soll technisch reines Kadmiumgelb sich in Salzsäure klar und farblos lösen (Abwesenheit von Chromgelb, Schwerspat und freiem Schwefel). Die salzsaure Lösung soll nach dem Verdünnen mit Wasser beim Einleiten von Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelkadmium fallen lassen; das Filtrat darf nach dem Übersättigen mit Ammoniak und Zufügen von Schwefelammonium nicht getrübt werden (Abwesenheit von Zink). Die salzsaure Lösung soll mit Ammoniak im Überschusse klar bleiben und auf Zusatz von Chlorkalzium keinen Niederschlag geben (Abwesenheit von Oxalat). Mit Wasser ausgekocht, soll das Filtrat nicht sauer reagieren und weder mit Silbernitrat noch mit Bariumnitrat eine Trübung oder einen Niederschlag geben (Abwesenheit von löslichen Chloriden oder Sulfaten). Beim Erhitzen im Glasrohr soll Kadmiumgelb tiefrot werden und beim Abkühlen eine rein gelbe Farbe annehmen, aber nicht braun werden (Abwesenheit von Oxysulfid und von Karbonat).

Beim Digerieren mit Essigsäure (D=1,06) soll es nicht aufbrausen und das Filtrat soll durch Kalilauge nicht getrübt werden (Abwesenheit von Zinkoxyd, Karbonaten und Hydraten von Zink und Kadmium). Mit Ammoniak digeriert, soll Kadmiumgelb ein Filtrat geben, das durch Übersättigen mit Salzsäure weder getrübt noch gelb gefärbt wird (Abwesenheit von Schwefelarsen und Zinkoxyd).

Der Glühverlust soll nicht über 3  $^0\!/_0$  betragen und nur durch schweflige Säure verursacht sein (Eibner).

Beim Erhitzen im Glasrohre sollen die Kadmiumfarben keine beträchtlichen Mengen Wasser abgeben und keinen Metallspiegel bilden (Eibner, a. a. O., S. 137).

# Kobaltgelb.

Synonyma: Aureolin, Indischgelb, Jaune Indienne.

Diese Farbe ist ein Kobaltsalz: Kobalti-Kaliumnitrit ( $Co(NO_2)_6K_2+H_2O$ ). Kobaltgelb ist eine schöne, aber hoch im Preise stehende und unter Umständen wenig haltbare Farbe, welche als Druckfarbe

<sup>1)</sup> Eibner, "Malmaterialienkunde", S. 137.

keine Verwendung findet, sondern nur als Aquarellfarbe von Künstlern benutzt wird. Die Farbe ist charakterisiert durch ihr Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren, von denen sie beim Erwärmen unter Entwicklung braunroter Dämpfe mit roter Farbe gelöst wird.

Anschließend an obige gelbe Farben wären noch die Verbindungen des Arsens mit Schwefel, das Auripigment  $(As_2 S_3)$  und das Realgar  $(As_2 S_2)$  zu erwähnen. Es sind lebhaft gefärbte Körper, von denen der erstere eine gelbe, der letztere eine gelbrote Farbe besitzt. Beide werden bei uns schon ihrer Giftigkeit halber nicht als Druckfarben verwendet, wohl aber dient das Auripigment in Japan als gelbe Farbe für den Druck von Holzschnitten, welcher ohne Firnis unter Verwendung von Reisstärkekleister als Bindemittel ausgeführt wird  $^1$ ).

## Blaue Farben.

## Cyaneisenfarben.

Berlinerblau. Pariserblau, Miloriblau, Stahlblau, Bronzeblau, Preußischblau, Erlangerblau, Hamburgerblau, Chinablau, Danzigerblau, Ölblau, Rötelblau, Mineralblau.

Die Cyaneisenfarben spielen in den Drucktechniken eine sehr bedeutende Rolle. Sie werden wegen ihrer Brillanz und guten Verdruckbarkeit sowohl für monochrome Drucke als auch im Farbendrucke verwendet. Im Dreifarbendruck ist das Miloriblau bis heute noch durch kein besseres Produkt ersetzt worden.

Berlinerblau ist Ferro-Ferricyanid ( $Fe_7 Cy_{18}$ )<sup>2</sup>). Die Herstellung des Berlinerblau kann auf direktem oder indirektem Wege geschehen. Der letztere liefert feurigere und rotstichigere Sorten.

Auf direktem Wege werden durch Fällung von Eisenoxydsalzen mit Ferrocyankalium nur einige wenige Berlinerblausorten gewonnen, welche man gewöhnlich mit dem Namen "neutrales Berlinerblau" bezeichnet.

Zu ihrer Herstellung werden ziemlich konzentrierte Lösungen von Ferrisalzen (Ferrisulfat, Ferrichlorid) mit gelbem Blutlaugen-

<sup>1) &</sup>quot;Buch- und Steindrucker" 1903, S. 653.

<sup>2)</sup> Nach A. Eibner und L. Gerstaeker enthalten die technischen Berlinerblausorten außerdem noch Kalium und Wasser als integrierende Bestandteile ("Farben-Ztg." 1912, S. 2420).

salz gefällt. Dabei wird Berlinerblau in Form eines voluminösen Niederschlages nach der Gleichung:

$$3 K_4 Fe Cy_6 + 2 Fe_2 Cl_6 = Fe_7 Cy_{18} + 12 KCl$$
Ferrocyan-
kalium
chlorid
Ferrocyan-
kalium
chlorid

erhalten. Den auf diese Weise hergestellten Farben fehlt der bronzeartige Metallschimmer, welcher den auf indirektem Wege (siehe unten) erhaltenen Cyaneisenfarben eigentümlich ist.

Beim indirekten Verfahren zur Herstellung von Berlinerblau, welches das weitaus wichtigere ist, wird durch Fällung eines Ferrosalzes mit Ferrocyankalium, weißes Ferro-Ferrocyanür, der "Weißteig", gewonnen und dieses Produkt, von dessen Reinheit die Qualität des Endproduktes (Berlinerblau) abhängt, mittels verschiedener Reagentien oxydiert. Die Bildung von Ferro-Ferrocyanür geht nach folgender Gleichung vor sich:

Vorteilhaft geht man bei Herstellung des Weißteiges in der Weise vor, daß man eine Eisensalzlösung, erhalten durch Auflösen von 65 kg Ferrochlorid  $Fe\,Cl_2$  in der zehnfachen Wassermenge, welche mit 2 kg Zinnsalz (zur Reduktion etwa vorhandenen Ferrichlorides) versetzt wurde, zur Fällung einer siedenden Lösung von 100 kg Ferrocyankalium in 1200 Liter Wasser und 25 kg Salzsäure verwendet.

Der resultierende Weißteig wird absitzengelassen, von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und bei Siedetemperatur oxydiert.

Als Oxydationsmittel dienen außer Chlor noch Schwefelsäure, Salpetersäure, Ferrisulfat, Ferrichlorid und Kaliumbichromat. Die unstreitig schönsten Produkte erhält man bei der Oxydation mit Chlor. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:

$$3 Fe_2 Fe Cy_6 + 4 Cl = Fe_7 Cy_{18} + 2 Fe Cl_2$$
.

Diese Produkte besitzen einen indigoartigen Farbton mit einem Stich ins Rötliche und zeigen den stärksten bronzeartigen Metallreflex, welcher bei Berlinerblau erzielt werden kann. Man verwendet aber selten Chlorgas als solches direkt, sondern meist Chlor liefernde Gemische, z. B. Chlorkalk und Salzsäure, Salpetersäure und Salzsäure, Kaliumchlorat und Salzsäure usw.

Von Wichtigkeit ist das Trocknen des Berlinerblau, bei dem die Temperatur keinesfalls 100°C übersteigen soll, da dasselbe von

Einfluß auf den Bronzeschimmer des Produktes ist, welcher an dem sogen. "Bronzeblau" so geschätzt wird. Die Erhaltung dieses Bronzetons bei den farbigen Drucken hängt übrigens auch unter anderem von dem Firnis ab, welcher zum Reiben des Bronzeblaus verwendet wurde.

Reines Berlinerblau bildet ein tiefblaues Pulver oder unregelmäßige Stücke, welche Bronzeglanz zeigen. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol usw., wird von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, von Ätzalkalien aber sofort zerstört, wobei sich Eisenoxydhydrat abscheidet. Durch Ansäuern mit Essigsäure wird die Farbe wieder hergestellt. Beim Glühen von Berlinerblau hinterbleibt ein brauner Rückstand von Eisenoxyd ( $Fe_2$   $O_3$ ) in sehr fein verteilter Form (Berlinerbraun).

Die im Handel vorfindlichen dunklen Berlinerblausorten werden als Pariserblau, die hellen als Miloriblau (Stahlblau) bezeichnet und als Druckfarbe (Normalfarbe im Dreifarbendruck), sowie zur Herstellung verschiedener grüner Mischfarben (Seidengrün, Zinkgrün und dergl.) verwendet. Miloriblau enthält meistens kleine Mengen Zinn; es scheint daher, als sei die gelungene Reduktion des im Ferrosalze etwa vorhandenen Ferrisalzes Hauptbedingung für das Entstehen guter Sorten von Miloriblau<sup>1</sup>).

Berlinerblau wird häufig mit Zusätzen vermischt, welche den Zweck haben, der Farbe mehr Körper zu geben, meist aber denjenigen, die Ware zu verbilligen. Solche Zusätze sind: Stärke, Tonerdehydrat, Pfeifenton, Gips, Schwerspat, Kreide und dergl.<sup>2</sup>).

Zur Erzielung lichter Sorten von Berlinerblau werden weiße Deckfarben zugemischt, welche Mischung durch Vermahlen der fertigen blauen Farbe mit der weißen in Naßmühlen vorgenommen wird.

Das unter dem Namen "Antwerpenerblau" im Handel erscheinende Farbpräparat ist ein durch Fällung von Eisen- und Zinksalzen mit Blutlaugensalz erhaltenes Produkt, welches der Hauptmenge nach aus Berlinerblau besteht.

Berlinerblau ist an und für sich eigentlich eine Lasurfarbe, welche aber, in konzentrierter Form verwendet, durch ihre große Ausgiebigkeit und Intensität als Deckfarbe wirkt. Berlinerblau

<sup>1)</sup> Zerr und Rübenkamp, a. a. O., S. 404. Minderwertige Sorten von Berlinerblau, welche aus den rohen Ferrocyankalklaugen der Gasanstalten erzeugt werden, kommen als "Gasblau" in den Handel.

<sup>2)</sup> Derartige Farben führen im Handel die Namen Danzigerblau, Braunschweigerblau, Sächsischblau, Mineralblau, Hamburgerblau, Kornblumenblau usw.

zeichnet sich als Druckfarbe durch vorzügliche Verdruckbarkeit. Feinheit und hohes Trockenvermögen der Firnisfarbe aus, so daß sie in Gemischen mit anderen Farben geradezu als Sikkativ wirkt<sup>1</sup>). Es ist eine der wichtigsten blauen Druckfarben; für die Zwecke des Dreifarbendruckes benutzt man es mit Vorliebe. Trockenes Berlinerblau ist hygroskopisch; es zieht aus der Luft Wasser an. Wenn ein solches feuchtgewordenes Berlinerblau mit Firnis angerieben wird, so wird die Farbe nach einiger Zeit grieselig.

Ungenügend gewaschene, säurehaltige Farbe soll, mit Firnis gerieben, zuweilen beim Drucken die Erscheinung zeigen, daß kleine Stäubchen verfliegen und die in der Umgebung befindlichen Gegenstände beschmutzen (Rübenkamp, "Farbe und Papier" [I], S. 98).

Durch längeres Kochen von Firnis mit Berlinerblau erhält man einen tiefblauschwarzen Lack (für Leder). Wenn man angeriebenes Berlinerblau mit Benzin extrahiert, erhält man nach Rübenkamp (a. a. O., S. 99) eine blaue Färbung des Benzins. Verfasser hat sehr viele mit Berlinerblau versetzte schwarze Druckfarben mit Benzin oder Petroleumäther extrahiert, ohne eine blaue Färbung des Extraktes zu beobachten.

Berlinerblau erfordert gleiche Teile Firnis zum Anreiben. Beim Reiben ist ein Warmwerden der Walzen zu vermeiden, da die Brillanz des Farbentones sonst leidet.

Berlinerblau wird im Lichte nur wenig verändert und gilt daher als lichtechte Farbe. Diese Veränderung wird im Dunkeln wieder rückgängig, doch bekommt der reine blaue Ton der Farbe dabei einen grünlichen Stich. Mit viel Weiß verdruckt, erhält man eine hellblaue Farbe, welche im Lichte und an der Luft erst grünlich wird und dann ausbleicht (Rübenkamp, a. a. O.). Die Verwendung von gestrichenem Papier, dessen Barytschicht alkalische Reaktion zeigt, zur Herstellung von Drucken mit Berlinerblau hat ein Bräunlichwerden der letzteren zur Folge.

Prüfung. Reines Berlinerblau soll beim Glühen einen schön braunen Rückstand geben, dessen Menge 65 % nicht wesentlich überschreiten darf. Ist derselbe größer, so deutet dies auf das Vorhandensein mineralischer Zusätze (Gips, Bariumsulfat, Kaolin, Kreide, Tonerde usw.), deren Anwesenheit in der Asche leicht nachgewiesen werden

I) Um die Trockenfähigkeit herunterzusetzen und bei guter Verdruckbarkeit lebhaftere Farbtöne zu erzielen, werden dem Berlinerblau häufig Zusätze von Kaiserblau oder blauem Lack gemacht, was insbesondere im Mehrfarbendrucke geübt wird.

kann. Mit Lauge behandelt, wird reines Berlinerblau unter Bildung eines braunen, flockigen Niederschlages von Eisenoxydhydrat zersetzt. Setzt sich am Boden der Proberöhre ein weißer Niederschlag ab, so läßt dies auf die Anwesenheit von Barytweiß, Kaolin oder dergl. schließen.

Was den Nachweis von Stärke im Berlinerblau anbelangt, so läßt sich deren Gegenwart in der Weise feststellen, daß man die mit kochendem Wasser erhaltenen Auszüge nach dem Erkalten der filtrierten Lösung mit Jodlösung versetzt (Blaufärbung).

In Mischfarben läßt sich, sofern diese nicht von Haus aus Eisen in anderer Form enthalten, durch Ermittlung des Eisenoxydgehaltes der Asche und Multiplizieren desselben mit  $\frac{43}{28}$  der Gehalt an Berlinerblau bestimmen, wenn die Zusammensetzung des Berlinerblau der Formel  $Fe_7$   $Cy_{18}$  entsprechend angenommen wird.

### Ultramarin.

Unter diesem Namen verstand man ursprünglich eine aus Lapis Lazuli gewonnene, sehr schöne blaue Farbe, welche im Preise fast dem Golde gleichkam. Nachdem die Zusammensetzung dieses natürlichen Ultramarins (Kieselsäure, Tonerde, Natron und Schwefel) 1806 von Desarmes und Clement festgestell war 1) und man blaue, ultramarinartige Massen in den Sodaöfen konstatiert hatte, erhielt 1828 Guimet in Toulouse einen Preis auf sein Verfahren zur künstlichen Herstellung von Ultramarin, während zur selben Zeit der sehwedische Chemiker Gmelin gleichfalls ein solches Verfahren erfand. Die für graphische Zwecke in Betracht kommenden Ultramarine sind die Natrium-Schwefelultramarine, welche in verschiedenen Farben gewonnen werden können, von denen aber nur die blauen und grünen Sorten im großen hergestellt werden.

Als Rohmaterialien zur Ultramarindarstellung verwendet man eisenfreien Ton (Kaolin), wasserfreies Glaubersalz (Natriumsulfat), Soda, Schwefelnatrium, Schwefel und Holzkohle.

Im Laufe der Jahre haben sich neben dem ursprünglichen, zuerst praktisch ausgeführten Verfahren, dem deutschen Glaubersalz- oder Sulfatverfahren (Nürnberger Verfahren), das französische bezw. belgische Sodaverfahren und das Kieselsäureverfahren ausgebildet.

ı) Nach Bäckström und Brögger entspricht die Zusammensetzung des Lapislazuli der Formel  $Na_2S_3\cdot 3$   $NaAlSiO_4$ . G. Tschermak, Mineralogie, Wien 1905, S. 520.

Das Nürnberger Verfahren ist dasjenige, welches bereits im Jahre 1876 in der von Leverkus gegründeten Ultramarinfabrik in Wermelskirchen ausgeführt wurde. Es besteht darin, das ein Gemenge von Porzellanton, Glaubersalz, Soda, Kohle und Schwefel in entsprechenden Mengen gemischt, in Schamottetiegeln festgestampft, etwa 10 Stunden lang in eigenen Öfen (Fig. 33) oder frei in Muffelöfen erhitzt wird. Das so gewonnene Produkt wird zerkleinert, in Kugelmühlen gemahlen, eventuell ausgelaugt, wiederholt gewaschen,

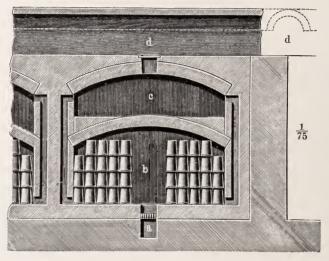


Fig. 33. Tiegelofen zum Rohbrennen von Ultramarin beim Sulfatverfahren (nach Gentele).

a Aschenfall und Rost, b Rohbrennofen, c Rauchsammelraum mit Schieber, d Rauchkanal.

getrocknet usw., wobei ein grünes Pulver, das "grüne Ultramarin", erhalten wird.

Man führt das grüne Ultramarin, welches als Druckfarbe so gut wie keine Verwendung findet, durch Rösten mit Schwefel (Blaubrennen) in blaues über. Das Rösten wird in offenen Retorten (Zylinder- oder Röhrenöfen) oder muffelartigen Kammern (Herdöfen) (Fig. 34) vorgenommen und der zugesetzte Schwefel dabei unter Luftzutritt zu Schwefeldioxyd verbrannt. Während des Röstens wird das grüne Ultramarin mit dem Schwefel durch Mischvorrichtungen in inniger Berührung erhalten und, nachdem der Schwefel verbrannt ist, so lange neuer Schwefel in Form von Schwefelblumen zugesetzt, bis das Ultramarin eine vollständig gleichförmige blaue Farbe angenommen hat.

Nachdem dies erreicht ist, wird die Masse abkühlen gelassen, gemahlen, geschlämmt, ausgelaugt und getrocknet.

Beim Sodaverfahren werden Kaolin, Soda, Kohle und Schwefel — zuweilen unter Zusatz von schwefelsaurem Natrium und auch von Kolophonium — innig vermischt, in Häfen oder in Muffelöfen (Fig. 35) geglüht. Hierbei bildet sich zunächst das weiße Ultramarin, "Ultramarinmutter", welches sich bald grün färbt. Das Glühprodukt ist sehr porös, so daß es beim Erkalten der Glühöfen bereits energisch

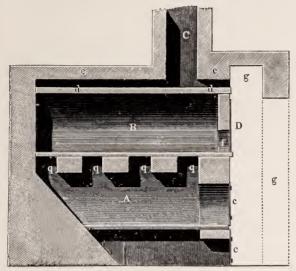


Fig. 34. Herdofen für das Blaubrennen von Ultramarin. A Feuerraum, B Herd, qq Feuerkanäle, C Schornstein.

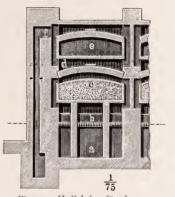


Fig. 35. Muffelofen für den Rohbrand beim Sodaverfahren (uach Gentele). a Aschenfall und Rost, b Feuerzüge, c Muffel.

Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und beim Herausnehmen schon stark gebläut erscheint. Das erkaltete Produkt ist ein Gemisch von Ultramarinmutter und blauem Ultramarin, es muß daher, um vollständig in letzteres übergeführt zu werden, mit Schwefel gemischt, in großen Muffeln, deren Boden aus Steinplatten besteht, "blau gebrannt" werden. Nachdem das fertige Produkt gewaschen, gemahlen und geschlämmt ist, zeigt es eine tiefere und ausgiebigere Farbe als das nach dem Nürnberger Verfahren hergestellte. Wenn man der ursprünglichen Mischung mehr Schwefel und Soda zusetzt, befördert man dadurch die Leichtigkeit der Bläuung; bei Anwendung von viel Soda und Schwefel in geeigneten Mischungsverhältnissen hat man es sogar in der Hand, gleich beim ersten Glühprozeß ein schönes blaues, fast fertiges Ultramarin zu erzielen.

Das nach dem Kieselsäureverfahren hergestellte Ultramarin ist ein Soda-Ultramarin, dem von vornherein mehr oder minder große Mengen von Kieselsäure zugesetzt worden sind. Die Mischung besteht aus Ton, Kieselsäure, Natriumsulfat und Schwefel und ergibt gleich beim ersten Brande ein blaues Produkt, so daß die nachträgliche Behandlung mit Schwefel fortfällt.

Außer dem blauen und grünen Ultramarin existiert ein violettes und ein rotes, welche aus dem blauen durch Einwirkung von Salmiak bei 150°, bezw. durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas bei 150° C auf das violette Produkt erhalten werden. Beide werden in den graphischen Gewerben nicht verwendet.

Ultramarin ist von feinpulveriger, kristallinischer Beschaffenheit; es ist unlöslich in Wasser. Säuren oder Lösungen von sauren Salzen zersetzen das Ultramarin unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff. Als "säurefestes Ultramarin" bezeichnet man ein nach dem Kieselsäureverfahren hergestelltes Produkt, womit aber nicht gemeint ist, daß dieses Produkt wirklich säurebeständig ist, sondern nur, daß es von Alaunlösungen nicht zersetzt wird. Gegen Alkalien ist Ultramarin beständig.

Das Ultramarin findet in den graphischen Druckgewerben trotz seiner schönen Farbe und seiner Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von Luft und Licht nur eine beschränkte Verwendung. Es hat nämlich die unangenehme Eigenschaft, wegen seiner kristallinischen Beschaffenheit schwer verdruckbar zu sein. Diese Eigenschaft äußert sich durch Verschmieren der Druckformen; zuweilen haftet es schlecht am Papiere usw. Zur Hebung der Druckfähigkeit wird ein Zusatz von Transparentweiß empfohlen (siehe S. 69).

Ultramarin erfordert etwa 35 Teile Bindemittel auf 100 Teile Pigment, es gibt oft fleekige Drucke, seine Deckfähigkeit ist keine besonders große. In den Preislisten der Farbenfabriken wird Ultramarin, bezw. werden Ultramarin enthaltende Farben unter verschiedenen Namen, z. B. Orientblau, Kaiserblau, Königsblau usw., geführt.

Prüfung. Es ist behufs Prüfung von Ultramarin auf Reinheit der Färbung zu empfehlen, dasselbe mit einem vorrätigen Standardmuster zu vergleichen, welcher Vergleich am besten mit den angeriebenen Farben auf kolorimetrischem Wege vorgenommen wird. Dasselbe gilt bezüglich der Färbekraft (Ausgiebigkeit) (siehe Prüfung von Druckfarben). Die Feinheit prüft der Drucker häufig in der Weise, daß er eine Probe der Farbe mit dem Finger auf nicht zu glattem Papier ausstreicht — je feiner die Farbe, desto länger der Strich.

Ob ein Ultramarin mit einem blauen Teerfarbstoff geschönt worden ist, erkennt man beim Schütteln je einer Probe mit Wasser und Alkohol an der hierbei eventuell auftretenden Färbung der Flüssigkeit. Das Vorhandensein größerer Mengen von blauen Teerfarblacken gibt sich zu erkennen, wenn man eine Probe glüht, wobei infolge der Zerstörung des Teerfarbstoffes die Färbung heller wird (A. Eibner 1)).

#### Blaue Kobaltfarben.

Diese Farben, welche eine verschiedene Zusammensetzung besitzen und zu denen die Smalte, das Kobaltblau, das Coelinblau und andere gehören, finden wegen ihrer großen Beständigkeit und sonstigen guten Eigenschaften auch heute noch eine, wenn auch beschränkte Anwendung in den Drucktechniken.

Smalte (Eschel, Streublau) ist eigentlich ein blaues Glas. Sie wird durch Zusammenschmelzen der porösesten Kobalterze (Zaffer) mit Pottasche und Kieselsäure (Quarzsand) in Glasöfen und entsprechende Zerkleinerung der Schmelze durch Mahlen, Schlämmen usw. erhalten. Smalte bildet ein tiefblaues, äußerst feines Pulver, welches naturgemäß als Farbe nur eine geringe Deckkraft, dagegen große Widerstandsfähigkeit gegen Luft, Licht und Säuren besitzt.

Verfälscht wird die Smalte durch Zusätze von Gips, Ton und Ultramarin, welch letztere Verfälschung durch Behandeln mit Säuren leicht zu konstatieren ist.

Für graphische Druckzwecke kommt der Smalte nur eine geringe Bedeutung zu.

Kobaltblau. Von größerer Bedeutung für Druckzwecke ist diese, auch unter den Namen: Kobalt, Königsblau, Thenardsblau, Azurblau, Kobaltultramarin, Leidnerblau im Handel erhältliche Kobaltfarbe. Diese Farbe ist eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Tonerde, bezw. beider mit wechselnden Mengen von Zinkoxyd.

Man stellt das Kobaltblau durch Mischen von frisch gefälltem Kobaltphosphat und Tonerdehydrat, Trocknen der Mischung und Glühen im Schmelztiegel, mit oder ohne Zusatz von Zinksulfat, dar. Nach Mc Eachern erhält man ein sehr schönes Produkt durch Glühen von 11 Teilen Tonerdehydrat, 1 Teil Ammoniummagnesiumphosphat und 1,5 Teilen Kobaltoxyd<sup>2</sup>).

ı) Über Reinheit und Echtheit der Malerfarben; "Techn. Mitteil. f. Malerei".

<sup>2) &</sup>quot;Chem.-Ztg.", Repert. 1911, S. 168.

Kobaltblau erfordert ungefähr gleiche Mengen Firnis bei Herstellung geriebener Druckfarben. Es ist eine außerordentlich echte und widerstandsfähige Farbe von großer Schönheit, deren blauer Farbenton sich besonders zur Wiedergabe des Himmelsblaus eignet. Kobaltblau wird bei Herstellung von Kunstblättern, ferner im Banknotendruck und zum Drucke von Wertpapieren, trotz seines hohen Preises, heute noch immer verwendet.

Coelinblau. Eine weitere blaue Kobaltfarbe ist das Coelinblau, Coeruleum, Coelin, Bleu céleste. Dasselbe ist Kobaltostannat (zinnsaures Kobaltoxydul) und findet nur als Malerfarbe Verwendung. Es wird durch Glühen von Kobaltosulfat mit Zinnsalz und Kreide gewonnen und ist die einzige Kobaltfarbe, welche gut deckt, ohne körnig zu sein 1). Coeruleum besitzt die Eigenschaft, bei Lampenlicht nicht violettstichig zu erscheinen.

# Grüne Farben. Mangangrün.

Mit dem Namen "Barytgrün" bezeichnet man eine nicht besonders brillante, aber sehr haltbare grüne Manganfarbe, welche durch Schmelzen von Braunstein mit Ätznatron und Kaliumchlorat, Auslaugen der Schmelze, Fällen der Lösung mit Bariumnitrat und Glühen des mit Ätzbaryt verriebenen violetten Niederschlages erhalten wird<sup>2</sup>). Barytgrün findet ebenso wie das Rosenstiehloder Kasslergrün, welches gleichfalls eine grüne Manganfarbe darstellt, in den graphischen Druckgewerben keine Verwendung.

## Kobaltgrün.

Das Kobaltgrün (Rinmannsgrün, Zinkgrün) wird durch Mischen von frisch gefältem Kobaltohydrat mit Zinkweiß, Trocknen des rötlichen Breies und Glühen desselben als grüne Masse erhalten, welche gepulvert, gewaschen usw. die Farbe liefert. Zusatz von Phosphoroder Arsensäure vor dem Glühen bewirkt eine Vertiefung der grünen Farbe. Es soll in neuester Zeit als Nebenprodukt bei der Nickelgewinnung erhalten werden (Herter). Kobaltgrün ist zwar keine feurige, aber eine sehr beständige Farbe, welche meist zu Malzwecken verwendet wird.

ı) Zerr und Rübenkamp, "Farbenfabrikation" 1909, S. 446.

<sup>2)</sup> Gentele, "Farbenfabrikation", Bd. 2, 1909, S. 415.

Das eigentümlich blaugrüne 1) Türkisgrün ist gleichfalls eine kobalthaltige Farbe. Es wird dargestellt durch Glühen von zwei Teilen Tonerdehydrat mit je einem Teil Chromoxydhydrat und Kobaltohydrat.

#### Arsenhaltige grüne Farben.

Einige dieser Farben zeichnen sich durch ihre brillante Färbung aus; sie finden aber in den graphischen Gewerben wegen ihrer Giftigkeit keine Verwendung. Hierher gehören das Patentgrün (Neuwiedergrün), das Mineralgrün (Scheeles Grün), das Braunschweigergrün und das Schweinfurtergrün. Alle diese Farben enthalten Kupfer.

Die brillanteste derselben ist das Schweinfurtergrün. Diese prachtvoll grüne Farbe ist eine Verbindung von Kupfer mit arseniger Säure und Essigsäure,  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3 \ Cu(AsO_2)_2$ . Sie wird durch Behandeln von Grünspan (basisches Kupferazetat:  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5 \ H_2O$ ) mit arseniger Säure in wässeriger Lösung erhalten. Infolge ihrer kristallinischen Struktur hat sie ein relativ geringes Deckvermögen.

Die Farbe ist außerordentlich giftig und der Name Schweinfurtergrün deshalb anrüchig; dies mag die Ursache sein, weshalb diese Farbe unter so verschiedenen Bezeichnungen in den Handel gebracht wird, wie z. B. Kaisergrün, Neugrün, Mineralgrün, Lackiergrün, Parisergrün, Patentgrün, Deckgrün, Smaragdgrün, Mitisgrün, Zwickauer-, Brixner-, Eislebener-, Wiener-, Baseler-, Würzburgergrün, Vert Paul Veronese, Emeraldgreen u. a.

Prüfung. Da die arsenhaltigen Kupferfarben wegen ihrer Giftigkeit in den graphischen Gewerben nicht verwendet werden sollen, ist es von Interesse für den Praktiker, Mittel an der Hand zu haben, welche es gestatten, auf einfache Art derartige Farben zu erkennen. Hat man eine grüne Farbe in der Richtung zu prüfen, ob selbe dieser Gruppe angehört, so übergießt man eine kleine Menge in einem Proberöhrchen mit Ammoniak. Da die erwähnten Farben alle kupferhaltig sind, wird sofort eine tiefblaue Lösung entstehen.

Beim Glühen werden diese Farben schwarz (Bildung von Kupferoxyd) und es entsteht, wenn man das Glühen auf der Kohle vor dem Lötrohre mit oxydierender Flamme vornimmt, ein weißer Rauch

<sup>1)</sup> Es ist nicht möglich, den gleichen Farbton durch Mischen von gelben und blauen Farben zu erzielen.

(Arsenigsäureanhydrid), der einen eigentümlichen, an Knoblauch erinnernden Geruch besitzt.

#### Chromoxydgrüne.

Diesen Farben, welche sich durch große Beständigkeit auszeichnen, kommt infolge ihrer wertvollen Eigenschaften für bestimmte Druckzwecke eine gewisse Bedeutung zu.

**Chromoxyd.** Das Chromoxyd  $Cr_2 O_3$ , welches man durch Erhitzen von gewissen Chromaten (Ammoniumbichromat, Quecksilberchromat usw.) erhält, bildet ein grünes Pulver von wenig lebhafter Färbung, dem aber eine große Lichtechtheit, Beständigkeit gegen Säuren und dergl. zukommt.

Guignetsgrün. Das unter dem Namen Guignetsgrün bekannte Chromoxydgrün besitzt dieselbe Echtheit, hat aber dabei eine sehr brillante grüne Farbe und wird in den graphischen Druckgewerben mit Vorliebe dort verwendet, wo ein besonders echtes Grün gewünscht wird. Dieser prachtvolle grüne Farbstoff, auch Smaragdgrün, Mittlersgrün, Panetièrsgrün genannt, ist ein Chromoxydhydrat.

Er wird durch Kalzinieren von Kaliumbichromat mit Borsäure in Muffelöfen oder Retortenöfen und Behandeln der Schmelze mit Wasser hergestellt, wobei nach der Gleichung:

 $K_2 Cr_2 O_7 + 16 B(OH)_3 = Cr_2 (B_4 O_7)_3 + K_2 B_4 O_7 + 24 H_2 O + 3 O_7$  borsaures Chromoxyd gebildet wird, welches beim Behandeln mit Wasser nach dem Schema:

$$Cr_2(B_4 O_7)_3 + 20 H_2 O = Cr_2 O(OH)_4 + 12 B(OH)_3$$

in Chromoxydtetrahydrat und Borsäure zerfällt¹). Nach Scheurer-Kestner²) entspricht die Zusammensetzung des Guignetgrüns der Formel  $Cr_4 O_3(OH)_6 = 2 Cr_2 O_3 \cdot 3 H_2 O$ , was von L. Wöhler und W. Becker³) auf Grund neuerer Untersuchungen bestätigt wird.

Das mit einem entsprechenden Überschusse an Borsäure gewonnene Guignetsgrün ist ein lebhaft grün gefärbtes Pulver, vom spezifischen Gewichte 2,9, welches sich ebenso wie das Chromoxyd nur schwer mit Firnis reiben läßt, aber außerordentlich lichtechte, gut verdruckbare, aber leider auch kostspielige Druckfarben liefert. Es findet beim Drucke von Kunstblättern, ferner von Wertpapieren

<sup>1)</sup> Dammer, "Handb. d. chem. Technologie" 1898, 4. Bd., S. 563.

<sup>2)</sup> Dinglers "Polyt. Journ.", Bd. 176, S. 386.

<sup>3) &</sup>quot;Zeitschr. f. angew. Chem. "1908, Bd. 21, S. 1600; siehe auch "Chem. Zentralbl."1908, Bd. 2, S. 646.

(Banknotengrün) Verwendung. Auch durch Glühen von Kaliumbichromat mit arseniger Säure usw. wird ein Chromoxydhydrat gewonnen; dasselbe führt im Handel den Namen Smaragdgrün. Chromoxydgrüne von geringerer Brillanz und Schönheit als das Guignetgrün sind die als Plessysgrün, Arnaudonsgrün, Schnitzersgrün, Dinglersgrün, Casalisgrün seinerzeit in den Handel gebrachten Farbstoffe (Zerr und Rübenkamp, a.a. O.). Die unter der Bezeichnung "Permanentgrün" im Handel vorfindliche grüne Farbe ist ein Gemenge von Guignetsgrün mit Zinkgelb, das kalkechte "Viktoriagrün" ein solches mit Barytgelb mit oder ohne Zusatz von Permanentweiß.

Prüfung. Die Chromoxydgrüne sind äußerst beständige Farben, welche von Laugen nicht angegriffen werden und Glasflüssen beim Schmelzen damit eine grüne Farbe erteilen; von Kobaltgrün (siehe oben) unterscheiden sie sich durch das Verhalten gegen Salpetersäure, in welcher Kobaltgrün vollkommen mit roter Farbe, die Chromoxydgrüne nur unvollkommen mit blaugrüner Farbe löslich sind. Das chromathaltige Permanentgrün (siehe oben) gibt beim Behandeln mit Kalilauge eine gelbe Lösung, welche, mit Bleisalzen und Essigsäure versetzt, einen gelben Niederschlag liefert.

### Chromsäurehaltige grüne Mischfarben.

Seidengrüne. Die im Handel unter der Bezeichnung: Seidengrün, Milorigrün, Russischgrün, grüner Zinnober, Chromgrün, Wagengrün, Zinkgrün erhältlichen grünen Farben sind Farben, welche durch Mischung von Miloriblau mit Chromgelb, bezw. Zinkgelb hergestellt werden. Die dunkelsten dieser Farben führen den Namen "Russischgrün". Dieselben enthalten außer Chromgelb und Miloriblau noch Indigo und Ruß beigemischt. Die helleren Sorten: Seidengrün, Milorigrün bestehen nur aus Chromgelb und Miloriblau, während die gemeiniglich einfach als Chromgrün bezeichneten Handelssorten neben diesen Bestandteilen noch mehr oder weniger Gips, Schwerspat, Tonerde, Pfeifenton und dergl. beigemengt enthalten.

Zur Erreichung von rein grünen Seidengrünen verwendet man nur ein hellschwefelgelbes Chromgelb und das Berlinerblau in Teigform. Das Mischen der beiden Bestandteile geschieht auf sehr sorgfältige Weise mit Wasser in Mischwerken, worauf das Gemenge, wenn nötig, in Naßmühlen gemahlen wird.

Die Seidengrüne sind ziemlich licht- und gut lackechte, in den Druckgewerben häufig verwendete Farben. Sie dürfen wegen ihres Bleigehaltes nicht mit schwefelhaltenden Farben gemischt werden; dagegen eignet sich das Zinkgrün zum genannten Zwecke.

Prüfung. Von den reinen Chromoxydgrünen unterscheiden sich diese Farben durch die geringe Hitzebeständigkeit, ferner durch das Verhalten gegen Lauge, welche das Bleichromat, bezw. das Zinkgelb löst und das Berlinerblau unter Bildung eines braunen flockigen Niederschlages von Ferrihydroxyd zersetzt. Filtriert man denselben ab und versetzt das gelbe Filtrat mit Essigsäure, so fällt bei Seidengrünen Chromgelb (Bleichromat) heraus.

Versetzt man die gelbe, das Chromat enthaltende Lösung, welche bei der Behandlung des zur Untersuchung vorliegenden Mischgrüns mit Lauge nach dem Filtrieren erhalten wird, mit Schwefelammonium, so entsteht, wenn ein Seidengrün vorhanden ist, ein schwarzer, bei Zinkgrün ein schmutzig grünlicher Niederschlag.

## Neapelgrün und grüner Oeker.

Diese Farben sind grüne Mischfarben, welche in den Drucktechniken keine große Rolle spielen. Die erstere Farbe ist eine Mischung von Neapelgelb mit Berlinerblau, während letztere ein Gemenge von Ocker mit Berlinerblau darstellt. Beide Farben sind nicht besonders brillant; der grüne Ocker verdruckt sich auch nicht besonders gut und wird daher in den graphischen Druckgewerben selten verwendet.

#### Bronzefarben.

#### Gold- und Silberbronzen.

Die Bronzen spielen in den graphischen Druckgewerben eine ziemlich bedeutende Rolle; sie werden selten als angeriebene Druckfarben, zumeist als "Staubfarben" verwendet.

Die Bronzefarbenerzeugung ist eine sehr alte Industrie, welche ihren Anfang in dem Orte Fürth in Bayern nahm, der noch heute der Sitz dieser Industrie ist. Die ersten Zeichen einer fabrikmäßigen Erzeugung der Bronzen reicht in das 18. Jahrhundert zurück. 1781 stellte der Metallschläger Konrad Pikol im Verein mit Conorier ein goldähnliches Bronzepulver her, welches sie aus den Abfällen der Blattmetallerzeugung, der sogen. "Schawine" (Schabin) gewannen. 1850 erhielt J. Brandeis in Fürth ein Privilegium auf ein verbessertes Verfahren, welches darin bestand, durch Schmelzen von Kupfer und Zink verschiedene Legierungen herzustellen, welche in dünne Bleche verwandelt, mittels Hammers feingeschlagen wurden,

worauf das so erhaltene Blattmetall mit Fett (Öl) in einem Eisensieb mit Kratzbürsten verrieben und die Massen dann in Reibemaschinen verarbeitet wurden (K. G. Junge<sup>1</sup>)).

Bei Herstellung der Bronzen werden heute als Rohmaterial in erster Linie Kupfer und Zink verwendet, aber auch Aluminium und Zinn werden zur Bronzendarstellung (Silberbronze) herangezogen.

Die Herstellung der Bronzefarben geschieht in der Fürther Fabrik von Ullmann & Comp.²) in der Weise, daß die aus Kupfer und Zink in verschiedenen Verhältnissen (je nach der gewünschten Farbe 83 bis 94 % Kupfergehalt) zusammengeschmolzene Legierung in Form von Barren gegossen wird. Diese Metallbarren werden sodann in einem Walzwerk unter wiederholtem, inzwischen erfolgtem Ausglühen ausgewalzt, bis sie die Form von langen dünnen Bändern angenommen haben. Diese Bänder werden nun zerschnitten, die erhaltenen Blätter in Pakete zusammengebunden und mittels schwerer Hämmer breitgeschlagen. Zwischendurch werden die Pakete mehrmals ausgeglüht.

Dann werden die einzelnen Blätter von der anhaftenden Oxydschicht durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure befreit und weiter geschlagen, um schließlich als "Zainmetall" aus dem Hammerwerk zu kommen. Das Zainmetall wird in der Bronzefabrik auf Bronzefarben weiter verarbeitet, indem man es in kleine Stücke zerschneidet und diese in Pochwerken so lange schlägt, bis sie sich in einen feinen Metallstaub verwandelt haben. Dieser Metallstaub wird nun in sehr sinnreichen Sortierwerken, den sogen. "Steigmühlen", einer sorgfältigen Sortierung nach dem Grade seiner Feinheit unterzogen und dann in "Poliermühlen" so lange bearbeitet, bis er jenen feinen Glanz erreicht hat, welcher von den Bronzefarben verlangt wird. Durch Zermahlen mittels einer Art Kollergang mit schweren Granitwalzen werden die feinsten Sorten von Bronzefarben erhalten<sup>3</sup>).

Leicht zerbrechliche, dichte Metallflitter stellt Schmidt in Köln dadurch elektrolytisch her, daß er die Stromdichte in relativ abgegrenzten Zeiträumen abändert (D. R. P. Nr. 195255).

<sup>1)</sup> Klimschs "Jahrbuch" 1912, S. 75.

<sup>2)</sup> Denkschrift der Ullmannschen Fabrik: "Die Bronzefarben- und Blattmetallindustrie", Fürth 1893.

<sup>3)</sup> Nach dem D. R.P. Nr. 180903 werden die geschmolzenen Metalle behufs Darstellung von Bronzen mittels Dampfs zerstäubt. — Tischendörfer in Berlin will Bronzepulver dadurch herstellen, daß er geschmolzene Metalle mit inaktiven Gasen (Wasserstoff, Stickstoff) in einer Kammer zerstäubt, in der dieselben Gase enthalten sind (D. R. P. Nr. 180904).

Das Färben der so gewonnenen Bronzefarben geschieht entweder durch Erhitzen in offenen Kupferkesseln mit Öl und etwas Essigsäure (Anlauffarben) oder mittels Anilinfarbstoffen.

Man erhält auf erstere Weise verschiedene Farben: Hochgelb, Orange, Feuerfarbe, Braun, Karmin, Karmoisin usw.

Auch durch Färben des Bronzepulvers mit Anilinfarben lassen sich verschiedene sehr feurige Farben bei Bronzen erzielen.

Die Herstellung der sogen. "Silberbronzen" aus Zinn und dessen Legierungen ist derjenigen der Goldbronzen sehr ähnlich; die Metalle, reines Zinn bezw. eine Legierung von 96,5 Zinn und 3,5 Zink, erfordern eine langwierigere Behandlung als die Rohmetalle für gelbe Bronzen¹). Der Preis der Silberbronzen ist deshalb meist ein entsprechend höherer. Auch Gemische von Gold- und Silberbronze werden in den Handel gebracht (K. G. Junge, a. a. O.)

#### Wolframbronzen.

Die Wolframbronzen bilden purpurrote bis blaue, metallisch glänzende Pulver, welche sich durch große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien auszeichnen. Diese Farben sind keine Metallegierungen wie die Bronzefarben, sondern Verbindungen des wolframsauren Natriums bezw. Kaliums mit Wolframoxyden. — Ihr Preis ist ein so großer, daß sie als Farben für Druckzwecke kaum Verwendung finden dürften.

# Mussivgold.

Schwefelzinn  $Sn\,S_2$  stellt ein gelbes, metallglänzendes Pulver dar. Es wurde vor Verwendung der Bronzefarben häufiger benutzt, während es heute als Bronzefarbe kaum mehr Verwendung findet.

<sup>1)</sup> Die aus Zinn hergestellte Metallbronzefarbe "Argentum" soll nichts anderes sein, als feinst verteilter Zinnstaub, der nach A. Harpf ("Zentralbl. f. d. österr. Papierind." 1893, S. 372) durch elektrolytische Abscheidung von Zinn aus Zinnchlorürlösung, in welche zwei miteinander verbundene Platten aus Zink und Blei eingehängt werden, gewonnen wird.

# Organische Farben.

# Körperfarben aus tierischen und Pflanzenfarbstoffen.

Farblacke. Als Farblacke bezeichnet man gewöhnlich unlösliche Verbindungen von löslichen organischen Farbstoffen (Pflanzen-, Tier- und künstliche Farbstoffe), welche aus denselben durch Behandlung mit geeigneten Mitteln erhalten werden. Eine große Zahl von organischen Farbstoffen besitzt die Eigenschaft, mit verschiedenen Metallsalzen gefärbte unlösliche Verbindungen einzugehen, andere verbinden sich leicht mit frischgefällten Hydroxyden gewisser Metalle oder mit Kieselsäure bezw. Silikaten: im letzteren Falle ist es noch nicht ganz entschieden, ob man es mit einer chemischen Verbindung oder mit einem mechanischen Vorgange zu tun hat. Die meisten organischen Farbstoffe sind ausgesprochene Lasurfarben und kommen daher erst zur vollen Geltung, wenn sie ihre Färbung einem anderen Körper mitgeteilt, denselben gewissermaßen zum Träger ihres Färbevermögens gemacht haben, sie setzen also einen Färbeprozeß voraus, durch den sie auf einer Unterlage, dem "Substrate", befestigt werden. Dieses Substrat ist bei den meisten organischen Farbstoffen eine weiße Mineralsubstanz, bei Farblacken für graphische Zwecke zumeist Tonerde mit oder ohne Zusatz von Bariumsulfat und dergl. Die verschiedenen Farbstoffe verhalten sich diesen letzteren Substraten gegenüber sehr verschieden. Viele Pflanzenfarbstoffe werden von denselben leicht aufgenommen und festgehalten, während dies bei Teerfarbstoffen nicht immer der Fall ist, indem manche dieser Farblacke ihren Farbstoff zum Teil sogar leicht an geeignete Lösungsmittel abgeben.

Die Farblacke besitzen meistens eine gewisse Transparenz. Ihre Farbe hängt von der Dicke der Schicht ab, in welcher sie aufgetragen werden. So erscheinen z. B. gewisse rote Farblacke in dünner (wenig Farbstoff enthaltender) Schicht rot, in dicker Schicht (konzentriert) aber braunrot und metallisch grün glänzend, welche Erscheinung zur Hervorbringung bestimmter Farbeneffekte (Bronzetöne) Verwendung findet.

#### Rote Farben.

#### Cochenillefarben.

Die Cochenille ist ein tierischer Farbstoff; sie besteht aus den getrockneten Körpern der in Mexiko und Westindien teils wild vorkommenden, teils gezüchteten, auf verschiedenen Kaktusarten (Nopal) lebenden Coccusschildläuse (Coccus cacti). Die Cochenille des Handels stellt kleine, runde, braune oder silbergraue Körner dar, an denen man mit der Lupe leicht die Rudimente der Füße des Insektes erkennen kann.

Die Farbe der im Handel erhältlichen Sorten ist braun oder silbergrau und hängt von der Art, wie die Tiere getötet wurden, ab. Die graue Farbe wird durch eine den Körper des Insektes bedeckende dünne Wachsschicht hervorgebracht. Diese Schicht verbleibt, wenn die Tötung des Insektes mittels trockener, heißer Luft erfolgt ist, während sie verschwindet, wenn dieselbe durch Eintauchen in heißes Wasser geschieht, in welch letzterem Falle die braune Sorte resultiert.

Die Cochenille enthält einen roten Farbstoff, die Karminsäure, deren Zusammensetzung nach Miller und Rodhe¹) der Formel  $C_{22}\,H_{20}\,O_{13}$  entspricht. Dieselbe bildet rote, nadelförmige, schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Kristalle. Die Farbe der wässerigen Lösung wird durch Alkalien oder Ammoniak in Purpurrot verändert, ohne daß Fällung eintritt, dagegen fällen Kalk- oder Barytwasser purpurfarbene Niederschläge.

Tonerdesulfat gibt an und für sich keine Fällung, aber bei gleichzeitigem Zusatze von Ammoniak entsteht ein prachtvoll karminroter Niederschlag. Zinnsalz und Zinnchlorid färben karminrot. Frisch gefälltes Tonerdehydrat und Zinnoxydhydrat nehmen den Farbstoff einer Karminsäurelösung leicht auf und färben sich erst rot, dann violett. Konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure löst ohne Zersetzung (De la Rue).

Die neutralen Salze der Alkalien nuancieren die Karminsäure ins Violett, die sauren Salze ins Scharlachrot. Gips gibt einen Niederschlag, Eisensalze färben braun, Kupfer- und Bleisalze violett. Quecksilbernitrat gibt einen scharlachroten Niederschlag.

Unter dem Namen "Cochenille ammoniakale" wird ein durch Extrahieren der Cochenille mit Ammoniak und Eindampfen des Auszuges hergestelltes Farbpräparat in den Handel gebracht.

<sup>1)</sup> H. Rupp, "Chemie d. natürl. Farbstoffe" (1900), S. 181.

Karmin. Die bekannte rote Cochenillefarbe, der "Karmin", besteht der Hauptmenge nach aus Karminsäure und wird durch Auskochen der Cochenille mit Wasser in kupfernen, verzinnten Gefäßen und Stehenlassen der filtrierten Abkochung mit gewissen, in geringer Menge zugesetzten Chemikalien, z. B. Salzsäure (bis zur hochroten Färbung), saures Kaliumoxalat oder -tartrat, Weinstein und Zinnsalz, Alaun und Weinstein, Quecksilberchlorid usw., welche absolut eisenfrei sein sollen, in Form eines äußerst zarten, feurigroten Pulvers, das sich am Boden und an den Wänden der Gefäße absetzt, erhalten.

In den Handel gelangt der Karmin in verschiedenen Nuancen. Die hochroten sind die beliebtesten. Die Nuance hängt von dem Zusatze ab, welcher bei der Herstellung gegeben wurde. Der Karmin ist wasserunlöslich, aber in verdünntem Ammoniak leicht löslich; beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Alaun wird er vollständig gefällt. Die beste Handelssorte "Nacaratkarmin" ist in Wasser, Alkohol, Äther usw. unlöslich, aber löslich in konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure. Die Lichtechtheit des Karmins ist keinesehr große.

Prüfung. Ein guter Karmin soll nur geringe Mengen Aschegeben, welche zumeist aus Tonerde und etwas Kalk besteht.

Man bestimmt bei der Prüfung von Karmin außerdem Feuchtigkeit (Trocknen bei 100 °C) und (aus dem Stickstoffgehalte) die proteïnartigen Substanzen. Mineralische Beimengungen und Stärke findet man im Rückstande vom Lösen des Karmins in Ammoniak (siehe oben).

Eine Verfälschung mit Biebricher Scharlach wird erkannt, wenn man die ammoniakalische Lösung längere Zeit kocht, wobei die Farbein Rotorange übergeht. Zusatz von Salzsäure bringt bei solchen Lösungen eine rote, flockige Fällung hervor.

Der Karmin wird zuweilen auch mit Eosin- oder anderen Fluoresceinfarblacken (siehe diese) verfälscht. Solche Verfälschungen erkennt man an dem Bleigehalte der Asche des fraglichen Lackes, ferner an der fluoreszierenden Lösung, welche man beim Behandeln des Karmins mit Alkohol erhält.

Ferner gibt im Falle einer solchen Verfälschung die schwefelsaure Lösung des fraglichen Präparates, mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des Äthers und Zusatz von Wasser eine Lösung, in welcher Chlorkalzium einen roten, Salzsäure einen gelben Niederschlag hervorbringt.

**Karminlacke.** Diese Farblacke werden aus Cochenilleabkochungen mit Tonerdehydrat niedergeschlagen, oder es werden ammoniakalische-

Auszüge von Cochenille bezw. ammoniakalische Lösungen von Karmin mit Alaunlösungen gefällt, welche Fällung häufig auf geeignete weiße Substrate vorgenommen wird. Im ersteren Falle setzt man der Cochenilleabkochung Alaunlösung und hierauf Sodalösung zu; zur Nuancierung ins Scharlachrote dient ein kleiner Zusatz von Zinnchlorid. Die echten Karminlacke kamen unter dem Namen "Florentinerlack" in den Handel. Sie sind sehr feurige rote Farben, gegen den Einfluß von Schwefelwasserstoff unempfindlich und zeichnen sich durch gute Verdruckbarkeit aus, wenngleich ihre Lichtechtheit keine hervorragende ist.

Außer den reinen Karminlacken kommen diverse Mischlacke im Handel vor, auch wird der Karminlack auf rote mineralische Pigmente niedergeschlagen. In die erstere Klasse gehören die Cochenille-Krapplacke, ferner die Cochenille-Rotholzlacke, in die letztere die unechten Münchener Lacke.

Die Cochenille-Krapplacke, welche sich durch große Echtheit und lebhafte scharlachrote Farbe auszeichnen (roter Lack), werden durch Niederschlagen von Karminlacken auf den frisch gefällten, ausgewaschenen Alizarinlacken hergestellt. Früher fällte man zu diesem Zwecke eine Abkochung von Garancine statt mit Soda mit der Auflösung von Karmin in Ammoniak.

Cochenille-Rotholzlacke stellt man durch Behandeln der frisch gefällten und gewaschenen Rotholzlacke (siehe S. 110) mit Cochenilleabkochung dar, wobei der Farbstoff der letzteren aufgenommen und die Flüssigkeit entfärbt wird. Man erhält so sehr lebhaft gefärbte rote Lacke, welche aber eine geringere Lichtechtheit als die reinen Cochenillelacke und eine weit geringere als die Cochenillekrapplacke besitzen (falsche Florentinerlacke).

Die echten Münchener Lacke sind Krapplacke, doch kommen unter dem Namen Münchener Lacke auch rote Lackfarben von weit größerer Brillanz, als die Krapplacke sie zeigen, in den Handel. Diese Lacke sind Karminlacke, welche auf Zinnober niedergeschlagen wurden. Sie sind zwar viel lichtechter als der ebenso feurige Antizinnober (Eosinlack auf Mennige), dürfen aber als schwefelenthaltende Farben nicht mit Farben, welche auf Schwefel reagieren, verrieben oder über solche Farben gedruckt werden.

Prüfung. Ob in einem roten Lacke Cochenillefarbstoff enthalten ist, läßt sich einigermaßen aus der violettroten Farbe erkennen, welche Ammoniak oder Kalilauge beim Behandeln des Präparates mit diesen Reagentien annimmt. Wenn gemischte Lacke vorliegen, ist allerdings diese Farbe nicht maßgebend.

Der Karminfarbstoff wird aber aus diesen Lösungen durch Säuren unvollständig, der Krappfarbstoff dagegen vollständig gefällt. Man erhält also, im Falle man es mit einem reinen Krapplack zu tun hat, ein farbloses Filtrat, wenn man die angesäuerte ammoniakalische Lösung absetzen läßt und filtriert, während andernfalls das Filtrat gefärbt ist.

Von roten tierischen Farbstoffen wären noch Kermes (Alkermes, Kermesbeeren) und Lack-Dye zu erwähnen. Ersterer besteht aus den getrockneten Körpern einer weiblichen Schildlaus (Coccus ilicis) welche in Südfrankreich, Spanien und Afrika auf der Kermes- oder Scharlacheiche lebt. Letzterer ist der im Stocklacke 1) enthaltene Farbstoff. Beide haben für graphische Zwecke keine Bedeutung.

#### Krappfarblacke.

Der Krapp ist die gemahlene Wurzel der Färberröte, Rubia tinctorium, einer früher häufig gebauten Pflanze. Er wurde schon seit alten Zeiten vielfach als Färbematerial für Pflanzenfasern verwendet, da er sehr schöne feurige und lichtechte Färbungen liefert (Türkischrot); andererseits gestattet der Krapp die Herstellung von Farblacken, denen gleichfalls diese Eigenschaften zukommen, und welche daher als Öl- und Wasserfarben für Malereizwecke, sowie als Druckfarben außerordentlich wertvoll und geschätzt sind.

Der Krapp enthält eine Anzahl von Farbstoffen, zumeist in Form von leicht spaltbaren Glukosiden, deren wichtigste derzeit künstlich im großen dargestellt werden und zur Farblackherstellung für Druckzwecke heute fast ausschließlich Verwendung finden (siehe Teerfarbstoffe). Die im Krapp enthaltenen Farbstoffe: Alizarin, Purpurin, Purpuroxanthin und Pseudopurpurin (Purpurinkarbonsäure) sind Anthrachinonderivate. Von denselben kommen für die Zwecke der Farblackbereitung nur Alizarin, Purpurin und die Purpurinkarbonsäure in Betracht.

Das **Alizarin**  $C_6H_4(CO)_2$   $C_6H_2(OH)_2$  ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und kristallisiert aus dieser Lösung in gelbstichig roten Nadeln, welche Wasser enthalten, das bei  $100\ ^{\circ}$  C entweicht. Das wasserfreie Alizarin schmilzt bei  $289\ ^{\circ}$  C

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. II, S. 176.

und sublimiert bei höheren Temperaturen in orangegelben Kristallen. Konzentrierte Schwefelsäure löst Alizarin mit blutroter Farbe, beim Verdünnen der Lösung fällt Alizarin unzersetzt heraus (orangegelbe Flocken).

Alkalien lösen das Alizarin mit roter Farbe', im reflektierten Lichte erscheint die Lösung violett; Mineralsäuren scheiden aus derselben das Alizarin in Flocken ab.

Purpurin  $C_{14}H_5O_2(OH)_3$  1, 2, 4 ist gleichfalls im Äther und Alkohol, aber leichter in Wasser löslich als das Alizarin. alkoholischer Lösung kristallisiert es in roten Kristallen. Es ist sublimierbar, und sein Dampf kondensiert sich bei Abkühlung zu roten, nadelförmigen Kristallen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzung mit hellroter Farbe, Wasser fällt es aus dieser Lösung. Gegenüber Alkalien zeigt es dasselbe Verhalten wie Alizarin', die Lösung in Ammoniak gibt aber mit Kalksalzen keinen roten, sondern einen purpurfarbigen Niederschlag. Die alkalischen Lösungen sind kirschrot. Siedende Alaunlösung löst Purpurin leichter als Alizarin. Die reinen Purpurinlacke besitzen eine relativ nicht sehr große Widerstandsfähigkeit gegen Licht. Ihre Lichtechtheit ist viel geringer als jene der Alizarinlacke, und soll noch mehr gegen das in der Krappwurzel vorhandene bezw. aus dem betreffenden Glukoside durch Schwefelsäure abgespaltene Pseudopurpurin (Purpurinkarbonsäure) bezüglich der Farblacke zurückstehen. Es ist bekannt, daß das aus dem Krapp gewonnene Rohpurpurin, welches beträchtliche Mengen Purpurinkarbonsäure enthält, außerordentlich lichtechte Farblacke gibt. H. Cajar 1) folgert aus diesem Verhalten, daß die Purpurinkarbonsäure  $C_6 H_3 \cdot (CO)_2 \cdot C_6 H(OH)_3 \cdot COOH$  es ist, welcher gewisse echte Krapplacke ihre hohe Lichtbeständigkeit verdanken.

Bei Erzeugung der Krapplacke wurde früher gewöhnlich "Garaneine" verwendet. Dieselbe ist ein durch Behandlung der gemahlenen Krappwurzel mit Schwefelsäure von 66 °Be erhaltenes Präparat. Durch die Schwefelsäure werden die Krappfarbstoffe nicht zerstört, wohl aber die übrigen Bestandteile der Krappwurzel, wobei die verholzten Wurzelteile eine Verkohlung erleiden (Krappkohle). Zur Herstellung von Krapplack wurde die Garanzine mit 20 Teilen Wasser unter Zusatz von ½ Teil Alaun gekocht und von der Kohle durch Absetzenlassen und Filtrieren getrennt Die Flüssigkeit wurde einige Tage sich selbst überlassen, wobei sich Flocken vom Farbstoff

<sup>1) &</sup>quot;Österr. Chem.-Ztg." 1911, S. 173.

ausschieden, welche die besten Krapplacke lieferten, während die Lösung zur Erzeugung billigerer Produkte Verwendung fand.

Zur Fällung des Lackes aus dieser Lösung wurde Kaliumkarbonat oder Ammoniak, welche unter Umständen zum Teil durch Kreide ersetzt wurden, mit oder ohne Zinnsalz benutzt <sup>1</sup>). Die obenerwähnten Flocken wurden zur Herstellung besonders tiefer Lacke verwendet, zu diesem Zwecke in Ammoniak gelöst und die Lösung mit der geringsten Menge Alaun gefällt.

Persoz kocht behufs Gewinnung von Krapplacken die mit glaubersalzhaltigem Wasser gewaschene Garancine 20 Minuten lang mit der zehnfachen Menge Alaunlösung (1:10) aus. Dann wird zur erhaltenen Lösung ein Drittel bis ein Zehntel des Alauns an Soda zugesetzt und erhitzt, oder man fügt zur obigen Lösung auf je 100 Teile Alaun 78 Teile Bleizucker, filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat ab und erhitzt mit dem Filtrate zum Kochen, wobei Farblacke von intensiv roter Farbe erhalten werden.

Zur Herstellung von sehr lichtechten roten und rosa Krapplacken aus Purpurinkarbonsäure, welche für Malerzwecke besonders geeignet sind, wird nach H. Cajar²), in folgender Weise vorgegangen.

Die gemahlenen Krappwurzeln werden während eines Tages mit einer drei- bis vierprozentigen Lösung von schwefliger Säure behandelt, welche Prozedur in terrassenförmig aufgestellten Bottichen vor sich geht. Der Extrakt wird mit etwa 2  $^0/_0$  Schwefelsäure versetzt und auf 55  $^0$  C erhitzt, wobei sich die Purpurinkarbonsäure in Flocken abscheidet.

Alizarin bleibt im Filtrat und wird erst bei einer bei  $100\,^{\rm o}$  C liegenden Temperatur zur Abscheidung gebracht.

Die Purpurinkarbonsäure wird in Alaunlösung gelöst, dann wird der Farblack aus der Lösung durch Zusatz von Soda (auf 30 kg Tonerdesulfat  $4^{1}/_{2}$  bis 5 kg) und Erhitzen auf 70  $^{0}$  C zur Ausscheidung gebracht.

Auf diese Art lassen sich nur Rosakrapplacke herstellen. Konzentrierte Farblacke erhält man durch Lösung der Purpurinkarbonsäure in Natronlauge und Fällung dieser Lösung mit Tonerdesulfat.

Nach einer dritten Methode wird die konzentrierte alkalische Lösung der Karbonsäure in die überschüssige Tonerdeazetatlösung

<sup>1)</sup> Gentele, "Farbenfabrikation", 1906, 2. Aufl., III. Bd., S. 32.

<sup>2)</sup> A. a. O., S. 174.

gegeben, und durch Erwärmen auf 70 °C Abscheidung von Tonerdehydrat und gleichzeitig Farblackbildung herbeigeführt. Dieses Verfahren ist speziell für gelblich nuancierte Farblacke geeignet. Nach Cajar unterscheiden sich die, aus dem mittels des Schwefligsäureverfahrens hergestellten Farbstoffe gewonnenen Farblacke von den Alizarin- und in weit größerem Maße von den Purpurinlacken durch eine größere Lichtbeständigkeit, wodurch dieselben besonders gegenüber den Purpurinlacken vorteilhaft hervortreten.

Prüfung von Krapplacken. Unverfälschter Krapplack besitzt sehr charakteristische Eigenschaften. Wird eine Probe einige Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so wird der Farblack zerstört, und es scheidet sich der Farbstoff als ockergelbe bis orangerote flockige Masse ab. Die Flüssigkeit ist fast farblos. War der Krapp karminiert, d. h. mit Karmin geschönt, so ist die Lösung stark rot gefärbt. An Ammoniak gibt reiner Krapplack auch beim Erwärmen nichts ab, während sich Karmin darin völlig löst (Karmintinte). Da sich dieser letztere auch in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen löst, so ist die Unterscheidung zwischen dem nicht besonders lichtbeständigen Karmin- und dem beständigen Krapplack außerordentlich leicht (A. Eibner)<sup>1</sup>).

Mit gewissen lichtunechten Teerfarben (Eosine, Fuchsin usw.) geschönte Krapplacke sind gegen Lichteinwirkung insofern empfindlich, als der lichtunechte Farbstoff bald zerstört wird, und der betreffende Krapplack dadurch an Brillanz der Farbe verliert. Derartige Lacke geben an Alkohol den Teerfarbstoff ab, und es tritt außer der Rotfärbung des Alkohols, im Falle ein Farbstoff der Eosingruppe zugegen war, überdies noch eine deutliche grüne Fluoreszenz auf, welche sich besonders beim Verdünnen der Lösung mit Wasser bemerkbar macht.

#### Farbstoffe und Farblacke aus Rotholz.

Das Rotholz, welches von Südamerika aus zu uns in Form von Blöcken, astartigen Stücken und Spänen in den Handel gebracht wird, stammt von verschiedenen Cäsalpineen, deren Kernholz es darstellt. Man unterscheidet mehrere Sorten: Fernambukholz (Brasilienholz), Sappanholz, Brasiletholz, Nicaraguaholz u. a.

Es hat im frischen Zustande eine feurig glänzende Farbe, während altes Holz eine rotbraune Farbe aufweist.

<sup>1) &</sup>quot;Techn. Mitteil. f. Malerei" Bd. 24 (1907/8), S. 47.

Das im Rotholze enthaltene "Brasilin" bildet bernsteingelbe-Kristalle von der Zusammensetzung  $C_{16}\,H_{14}\,O_5$ . Es dürfte nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich ein Körper sein, welcher den Phthaleïnen nahesteht. Durch Oxydation geht es in den eigentlichen Farbstoff, das Brasileïn  $C_{16}\,H_{12}\,O_5$ , über, welches in reinem Zustanderötlich braune, tafelartige, metallisch glänzende Kristalle darstellt.

Der Rotholzfarbstoff läßt sich mit Chrombeizen sowie mit Tonerdebeizen fixieren; im ersteren Falle erhält man rotbraune, im letzteren blaurote Farben, welche nur wenig Echtheit besitzen.

Aus Rotholz, wie auch aus den übrigen Farbhölzern werdendurch Auskochen des zerkleinerten Holzes und Eindampfen des Auszuges im Vakuum flüssige oder auch feste Farbholzextraktehergestellt und in den Handel gebracht

Bei der Herstellung von Farblacken aus Rotholz werden die Dekokte, ehe man den Farbstoff ausfällt, einige Zeit sich selbst überlassen, wobei sie in Gärung übergehen und schönere Farblackeliefern als im frischen Zustande.

Die Farblackbildung aus Extrakten erfolgt in der Weise, daßdas in Wasser aufgelöste Extrakt mit Kreide, Stärkemehl, schwefelsaurer Tonerde, Alaun, angemischt und mit Soda niedergeschlagen wird. Auch Zinklaktat im Vereine mit Tannin kann zur Fällung des Rotholzfarbstoffes verwendet werden 1). Die Nuancierung geschieht durch Zusatz von Metallsalzen, z. B. von Chlorzinn; die Anwesenheit von Eisen ist bei der ganzen Fabrikation auf das sorgfältigste zu vermeiden, da dieses den Farblack mißfarbig braun werden läßt.

Wir haben von roten Holzfarblacken zunächst den unechten Florentinerlack <sup>2</sup>), auch Wiener- oder Karmoisinlack (Neurot, Kugellack) genannt, zu erwähnen, welcher aus dem Rotholz hergestellt wird. Ursprünglich bezeichnete man als Florentinerlacke nur solche, welche aus echter Cochenille hergestellt waren (siehe S. 106), während die derzeit unter diesem Namen gehandelten Farblacke Rotholzlacke sind. Die mit Rotholzfarblacken hergestellten Druckfarben trocknen sehlecht.

Als Bronzerot, Granatrot, Achatrot wurden aus dem Rotholz. gewonnene Pigmentfarben bezeichnet. Nach Rübenkamp³) sind Granatlack und Achatlack Produkte aus Drachenblutharz⁴) bezw. Sandelholz.

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 91230 (1895).

<sup>2)</sup> Kommt auch als Amarantrot, Baltimorerot, Berlinerrot, Cäsarlack, Mineralrot und Wienerrot in den Handel ("Techn. Mitt. f. Malerei" XXIX, S. 48).

<sup>3) &</sup>quot;Farbe und Papier im Druckgewerbe", I. Teil, S. 69.

<sup>4)</sup> Siehe "Rohstoffe", II. Bd., S. 182.

# Gelbe Farblacke. Kreuzbeerenfarblacke.

Die im Handel vorkommenden Kreuzbeeren (Gelbbeeren, Avignonkörner) stammen von verschiedenen Rhamnusarten. Die europäischen Kreuzbeeren bilden kleine, geschrumpfte, braungrüne Körner und sind weniger geschätzt als die weit größeren, nicht runzeligen, olivgrünen persischen Kreuzbeeren. Diese letzteren enthalten größere Mengen Farbstoff, und derselbe verhält sich, obwohl er die gleiche Zusammensetzung wie der Farbstoff der europäischen Kreuzbeeren hat, bei der Lackbereitung wesentlich anders. Die Kreuzbeeren enthalten ein Glukosid, das Xanthorhamnin, welches durch Säuren in Rhamnetin und Isoduleit gespalten wird. Das Rhamnetin  $C_{16}\,H_{12}\,O_7$  ist der Monomethyläther des Querzetins (siehe Seite 113).

Der Farbstoff der Kreuzbeeren wird beim Behandeln derselben mit kochendem Wasser an dieses leicht abgegeben. Man erhält eine grüngelbe bis gelbe Lösung, welche Farbe von Alkalien in Orangegelb verändert wird. Alaun und Zinnsalzlösung erzeugen in der mit Alkalien versetzten Lösung einen schönen gelben Niederschlag; der Tonerdelack ist heller, der Zinnlack dunkler gefärbt. Getrocknet erscheinen diese Lacke fast braun, zerrieben in dünner Schicht intensiv gelb.

Wird als Substrat bei der Fällung Kreide oder Stärke benutzt, so erhält man zitronengelbe Lacke.

Sowohl aus den Kreuzbeeren, als auch aus der Querzitronrinde (siehe unten) gewinnt man die unter dem Namen "Schüttgelb" bekannte gelbe Farbe.

Zur Herstellung dieser Farbe werden die Kreuzbeeren wiederholt mit heißer Sodalösung extrahiert. Die so erhaltene Farbstofflösung wird mit einer Tonerdesulfat- oder Alaunlösung gefällt, und zwar geschieht die Fällung auf verschiedene Substrate, und es ist, wenn eine möglichst vollkommene Fällung erzielt werden soll, wichtig, die Fällungsflüssigkeit neutral zu halten. Das Schüttgelb ist schwer auszuwaschen, da der Tonerdelack infolge seines geringen spezifischen Gewichtes sich langsam zu Boden setzt, während das Substrat schnell fällt und so eine Trennung stattfindet. Man wäscht deshalb Schüttgelb häufig nicht aus.

### Querzitronfarben.

Querzitron ist der in der Rinde der Färbereiche "Quercus tinctoria" sowie der schwarzen Eiche "Quercus nigra", ferner von Quercus digitata, Quercus trifida enthaltene gelbe Farbstoff. Die

Rinde der genannten Pflanzen wird in geraspeltem oder gemahlenem Zustande in den Handel gebracht.

Durch Auskochen der Rinde mit Wasser erhält man eine braungelbe Lösung des Farbstoffes von schwach saurer Reaktion. Alkalien und Kalkwasser färben dieselbe dunkler, Säuren, saure Salze, desgleichen Alaun heller, Zinnsalz und Bleizucker geben einen rein gelben, Eisenoxydsalze einen schmutzig grünen Niederschlag.

Aus der Abkochung der Querzitronrinde scheidet sich bei längerem Stehen Querzitrin  $C_{21}\,H_{22}\,O_{12}$  in Form gelber Blättchen ab. Dieser Körper wird von Säuren in den eigentlichen Farbstoff der Querzitronrinde, das "Querzetin", und in Rhamnose gespalten. Das Querzetin  $C_{15}\,H_{10}\,O_7$  ist ein zitronengelbes Kristallpulver, welches leicht zersetzlich ist.

Das aus Amerika in den Handel gebrachte Querzitronpräparat "Flavin" ist ein dunkelgraugelbes bis bräunliches Pulver und besteht fast völlig aus Querzetin. Die Darstellung von Flavin geschieht in der Weise, daß aus der Querzitronrinde durch Kochen mit schwacher Sodalösung ein Extrakt hergestellt wird, welches man nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure schwach ansäuert und erwärmt. Dabei fällt das Flavin aus. Es besitzt die 16 fache Färbekraft der Querzitronrinde. Das Flavin findet in der Färberei sowie zur Herstellung von gelben und grünen Farblacken Verwendung.

Zur Herstellung der Farblacke aus Querzitron benutzt man die Eigenschaft der Abkochung, den Farbstoff an Tonerdehydrat abzugeben, welches aus Alaun und Kreide in dem Dekokte gefällt wurde. Dabei ist die Gegenwart von Eisen schädlich, da das entstehende gerbsaure Eisenoxyd die feurige gelbe Farbe des Lackes schädigt. Man entfernt deshalb die Gerbsäure aus der Abkochung von Querzitron vor der Fällung des Farbstoffes durch Behandeln mit (wenig) Kalkmilch und Absetzenlassen des gefällten Kalziumtannates.

Die Querzitronlacke haben vor den meisten übrigen gelben Farben den Vorteil, bei Lampenlicht an Intensität nichts einzubüßen, was auch für die mit Hilfe des Lackes hergestellten grünen Farben (Nachtgrün) Geltung hat.

Im Handel unterscheidet man an Lacken, welche aus Querzitron dargestellt wurden, 1. gewöhnliches Schüttgelb oder Stil de grain, und 2. den sogen. "gelben Lack". Das "Stil de grain" wird aus der Querzitronabkochung, ohne daß dieselbe vorher von der Gerbsäure befreit worden wäre, in der oben geschilderten Weise gewonnen.

Die Darstellung des gelben Lackes erfolgt in der angegebenen Weise nach Entfernung der in der Querzitronabkochung enthaltenen Gerbsäure mittels Leimlösung oder besser Kalkmilch. Häufig setzt man beim Fällen etwas Zinnsalz zu, wodurch sehr feurige gelbe Lacke erzielt werden.

Zur Herstellung von grünen Farblacken wird Querzitronabkochung mit Alaun und Kreide so gefällt, daß eine vollständige Umsetzung in Tonerdehydrat und Kalziumsulfat stattfindet und kein Überschuß an Kalziumkarbonat vorhanden ist, worauf der Lack mit Pariserblau, seltener mit Indigo (siehe diesen) versetzt wird. Die sohergestellten Pigmentfarben führen die Bezeichnung "grüner Lack", und sind ebensowenig als das Schüttgelb besonders lichtbeständig.

#### Farblacke aus Gelbholzfarbstoff.

Das Gelbholz (Fustikholz, gelbes Brasilienholz, gelbes Pernambukholz) ist das Kernholz des Färbermaulbeerbaumes (Morus tinctoria). Es bildet harte, schwere braune Stücke, deren frische Schnittflächen gelb erscheinen. Die beste Sorte unter den vielen Handelssorten ist das Kuba-Gelbholz. Der Farbstoff des Gelbholzes läßt sich mit Wasser extrahieren. Das wässerige Extrakt gibt beim Eindampfen im Vakuum eine gelbbraune, glänzende, bröckelige Masse, das Gelbholzextrakt. Die wässerige Lösung des Extraktes gibt in der Färberei ebensowie die Abkochung des Holzes mit Zinn, Tonerde resp. Chrombeizen, trübe, grünlich- bis bräunlichgelbe Färbungen von geringer Lichtechtheit.

Die Abkochung des Gelbholzes zeigt folgende Reaktionen: Alkalien, grünlich braunstichiges Orangegelb (Essigsäure hellt auf); Alaun gibt einen gelben Niederschlag, Eisenoxydsalz einen olivenbraunen; Kupervitriol fällt dunkelgrün, Zinnchlorür gelb, Zinnchlorid goldgelb, Bleiazetat orangegelb. Das Gelbholz enthält neben Morin, dem eigentlichen Farbstoffe, noch Maclurin und eine Gerbsäure.

Das Morin  $(C_{15}\,H_{10}\,O_7\,+\,2\,H_2\,O)$  ist in kochendem Wasserschwer, in Alkalien und deren Karbonaten leicht mit gelber Farbelöslich. Der Tonerdelack sowie der Zinnlack des Morins sind schön gelb gefärbt; der Eisenlack ist granatrot. Das Maclurin  $(C_{13}\,H_{10}\,O_6)$  wird von Zinnsalz rotgelb, von Bleiessig chromgelb, von Eisensalzen grünschwarz gefällt. Daher dürfen bei Herstellung von Gelbholzlacken keine eisenhaltigen Reagenzien verwendet werden. Man stellt diese Lacke durch Fällung mit Alaun und Kreide her; sie finden aber speziell in den Druckverfahren wenig Verwendung, weil sie sehr wenig lichtecht sind.

Das Fisettholz (Fustik), von *Rhus cotinus* herrührend, ferner die Wurzeln des Berberitzenstrauches, die Curcumawurzel und die Stengel der wilden Reseda, "Wau" genannt, enthalten gelbe Farbstoffe, aus denen sich Farblacke gewinnen lassen. Diese Farbstoffe haben aber für die Druckgewerbe ebensowenig Bedeutung gewonnen als die "Orleansfarbstoffe, welche in dem Fleische der Früchte von *Bixa orellana* enthalten sind und mit Zinn- und Tonerdesalzen unter Zusatz von Alkalien oder Kalk orangerote Farblacke liefern, jedoch meist nur in der Lackfabrikation und zum Färben von Fetten (Butterfarbe) Verwendung finden.

Trotzdem die aus gelben Teerfarbstoffen hergestellten grünen Mischlacke sehr stark verbreitet sind, haben dieselben die aus gelben Pflanzenfarbstoffen hergestellten derartigen grünen Farblacke bisher nicht völlig verdrängen können, da mit den letzteren eigenartige warme Töne erzielt werden, welche mit gelben Teerfarbstoffen kaum erreicht werden (Zerr und Rübenkamp a. a. O.). Bei Herstellung solcher Lacke wird in erster Linie das Flavin benutzt, welches auf die Substrate (Tonerdehydrat, Blanc fixe, Schwerspat, Kaolin und dergl.) fixiert wird. Zu dem Zwecke wird eine heiße Tonerdesulfat- (oder Alaun-)lösung mit der sodahaltigen Farbstofflösung unter Umrühren so lange versetzt, als noch Tonerdehydrat ausgeschieden wird. Man wählt die Menge der Soda so, daß dieselbe derjenigen des verwendeten Tonerdepräparates äquivalent ist. Für rein grüne Mischlacke findet, wie erwähnt, das am leichtesten zu verarbeitende Flavin Verwendung, während Kreuzbeeren- und Querzitronextrakt meist zur Herstellung von "Schüttgelb" und ähnlichen Farblacken benutzt werden (siehe oben).

## Indischgelb.

Unter dem Namen Indischgelb (Piuri, Purée, Euxanthingelb) wurde früher ein aus China und Indien kommender Farbstoff verwendet. Derselbe enthält als färbendes Prinzip das Magnesiumsalz der Euxanthinsäure und ist insofern ein interessanter Körper, als er ein Produkt des tierischen Stoffwechsels darstellt. Er wird nämlich in den genannten Ländern in der Weise gewonnen, daß man Kühe (nach anderer Version Kamele) mit den Blättern des Mangobaumes füttert, wodurch im Harne dieser Tiere die Ansammlung des Farbstoffes erfolgt. Der Farbstoff wird durch Kochen des Harnes zur Abscheidung gebracht, zu Kugeln geformt und getrocknet. Das daraus hergestellte gereinigte Produkt ist goldgelb und eine geschätzte Malerfarbe, wogegen es in den Druckgewerben heute fast keine Verwendung findet, da es zu teuer ist, und da zahlreiche

Teerfarben existieren, welche dasselbe für graphische Zwecke zu ersetzen vollkommen geeignet erscheinen.

Unter dem Namen Indischgelb kommen daher heute fast nur gelbe Teerfarblacke (Naphtholgelblack, Azogelblack) in den Handel. Auch das salpetrigsaure Kobaltoxydkalium 1) wurde unter obiger Bezeichnung in den Handel gebracht.

Als Farbe, mit Firnis gerieben, trocknet das echte Indischgelb nicht besonders gut, weshalb ein Sikkativzusatz angezeigt ist.

Prüfung. Charakteristisch für das echte Indischgelb ist der eigentümliche Geruch des Produktes sowie der Gehalt an Magnesium, welches einen Hauptbestandteil der Asche bildet.

Zur Prüfung von Indischgelb auf seine Reinheit genügt es, das fragliche Präparat mit etwas Salzsäure in entsprechender Verdünnung zu behandeln und zu erwärmen. Da das Präparat aus euxantinsaurem Magnesium besteht, wird es entfärbt, indem freie Euxantinsäure abgeschieden wird, welche in Form von strohgelben Flocken in der farblosen Flüssigkeit schwimmt. Gelblacke geben gelbe Lösungen; Naphtholgelblacke daneben einen weißen Niederschlag (Bariumsulfat); Kobaltgelb gibt eine rosafarbige Lösung (Eibner)<sup>2</sup>).

# Blaue Farben.

## Indigo.

Der Indigo des Handels ist ein blauer Farbstoff, welcher aus einigen in Ostindien heimischen Pflanzen (Indigoferaarten) gewonnen wird, indem man dieselben mit Wasser übergießt, der Gärung überläßt und die erhaltene gelbe Lösung mit möglichst viel Luft in Berührung bringt, wobei das in derselben enthaltene Indigweiß in unlösliches Indigoblau übergeht, welches sich am Boden der Behälter ansammelt. Der getrocknete Farbstoff kommt in dunkelblauen Stücken in den Handel, welche beim Reiben mit dem Fingernagel Kupferglanz annehmen. Der Indigo löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol, Äther oder einem der gewöhnlichen Lösungsmittel, wohl aber in konzentrierter bezw. rauchender Schwefelsäure, und diese Lösung gibt beim Neutralisieren mit Kaliumkarbonat oder Alkali den in Wasser löslichen Indigokarmin.

<sup>1)</sup> Siehe S. 86.

<sup>2) &</sup>quot;Techn. Mitteil. f. Malerei", 1908, S. 47.

Von den im Handel vorkommenden Indigosorten sind die besten: der Bengal-, Java- und Guatemala-Indigo 1). Geringere Sorten sind Brasil-, Caracas-, Coromandel-, Cuba-, Jamaika-, Domingo-, mexikanischer Indigo u. a.

Der Indigo enthält außer Indigoblau, Indigobraun und Indigorot noch stickstoffhaltige Substanzen und anorganische Verunreinigungen. Er ist einer der echtesten blauen Farbstoffe und deshalb in der Färberei sehr geschätzt.

Der wichtigste Indigofarbstoff ist das Indigoblau (Indigotin). Baeyer und Drewsen stellten dasselbe synthetisch aus o-Nitrobenzaldehyd dar. Diese Verbindung gibt mit Azeton zunächst o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon:

$$C_{6} H_{4} \left\langle \begin{matrix} COH(1) \\ NO_{2} \end{matrix} \right\rangle + CH_{3} \cdot CO \cdot CH_{3} = C_{6} H_{4} \left\langle \begin{matrix} CH(OH) CH_{2} \cdot CO CH_{3} \\ NO_{2} \end{matrix} \right\rangle$$

Dieses Keton gibt mit Ätzalkalien Indigotin und Essigsäure.

Das Indigotin hat die Formel:  $C_{16}\,H_{10}\,N_2\,O_2$  oder:

$$C_6 H_4 \left\langle {NH \atop CO} \right\rangle C = C \left\langle {NH \atop CO} \right\rangle C_6 H_4.$$

Es verflüchtigt sich beim Erhitzen und bildet violette, eigentümlich scharf riechende Dämpfe, aus welchen sich beim Abkühlen Indigotin in purpurfarbigen Kristallen an den kalten Glaswänden absetzt. In Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, fällt aus dieser Flüssigkeit Indigotinmonosulfosäure:  $C_{16}\,H_9\,N_2\,O_2\,H\,SC_3$ , deren Salze purpurrot gefärbt sind. Die filtrierte Lösung enthält die Disulfosäure  $C_{16}\,H_8\,N_2\,O_2\,(H\,SO_3)_2$ , welche blaue Salze bildet (Indigokarmin). Durch Reduktion geht das Indigotin in Hydroindigotin (Indigoweiß)  $C_{16}\,H_{12}\,N_2\,O_2$  über, welches in Wasser löslich ist und unter dem Einflusse der Luft wieder oxydiert wird (Indigodarstellung — Indigoküpe in der Färberei).

Mit Öl gerieben ist der Indigo, welcher in der Färberei sehr lichtechte Färbungen liefert, nicht besonders lichtbeständig (E. Täubner)<sup>2</sup>). Dagegen läßt sich der aus dem Indigo durch Auflösen in Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Alaunlösung und Pottaschelösung erhaltene Farblack zur Herstellung von blauen Druckfarben

<sup>1)</sup> Die beste Sorte Guatemala-Indigo ist "Velores".

<sup>2) &</sup>quot;Chem.-Ztg." 1908, S. 1032.

sowie von Mischfarben verwenden. Er soll, nach Rübenkamp¹), so behandelt, eine reinblaue, licht- und lackechte Druckfarbe liefern, und hierzu insbesondere der künstliche Indigo geeignet sein. Als Zusatz zu schwarzen Illustrationsfarben fand der Indigo früher zuweilen Verwendung, heute werden zu diesem Zwecke Berlinerblau und gewisse Teerfarbstofflacke benutzt²).

Zur Herstellung grüner Mischfarben und zum Nuancieren von braunen Lackfarben eignet sich der Indigo schlecht<sup>3</sup>) und wird daher auch nicht mehr zu diesem Zwecke verwendet. Dagegen soll er sich zur Herstellung von Farben, welche nach dem Trocknen Kupferglanz zeigen, eignen. Um diesen Zweck zu erreichen, wird den betreffenden Farblacken der Indigo in Form von Indigokarmin zugesetzt. Gentele a. a. O.

Prüfung. Guter Indigo soll leicht sein (auf dem Wasser schwimmen), einen muscheligen Bruch und reinblaue Farbe besitzen und beim Reiben mit einem harten Metallgegenstand einen ins Messinggelbe spielenden Kupferglanz zeigen (gefeuerter Indigo, Indigo cuivré).

Er verbrennt leicht, gibt wenig Asche (ein Aschengehalt von mehr als  $10\,^0/_0$  deutet auf eine Beschwerung mit mineralischen Stoffen).

Von organischen Körpern werden Dextrin, Stärke, Gummi und dergl. zur Beschwerung benutzt, in welchem Falle beim Anreiben mit Wasser eine schleimige Masse erhalten wird, während reiner Indigo sich gleichmäßig in Wasser verteilt. Zuweilen wird dem Indigo Berlinerblau zugesetzt. In diesem Falle gibt der, mit schwacher Lauge behandelte Indigo ein Filtrat, in welchem nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Eisenchlorid ein blauer Niederschlag entsteht. Die Asche des fraglichen Indigos enthält im Falle einer Verfälschung mit Berlinerblau beträchtliche Mengen Eisenoxyd. Den Gehalt an Indigotin bestimmt man nach Ulzer, indem man 1 g pulverisierten Indigo mit 50 ccm fünfprozentiger Natronlauge und 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd 10 Minuten kocht, erkalten läßt, mit Wasser auf das Doppelte verdünnt und durch ein bei 100 °C getrocknetes, gewogenes Filter filtriert. Dann wird erst mit warmem Wasser, hierauf mit verdünnter Salzsäure (1:10), dann mit Wasser,

<sup>1) &</sup>quot;Farbe und Papier", I. Teil.

<sup>2)</sup> Siehe "Rohstoffe", II. Bd., S. 315 u. 316.

<sup>3)</sup> Grüne Farben aus Querzitron wurden früher zuweilen durch Zusatz von Indigo zu Querzitronfarblacken hergestellt.

endlich mit siedendem Alkohol, bis das Filtrat nicht mehr braun, sondern blaßblau abläuft, gewaschen, bei 100 ° getrocknet und gewogen. Das Filter samt Rückstand wird verascht, die Aschenmenge vom Gewichte des Rückstandes abgezogen, und so das Indigotingewicht erhalten.

#### Blauholz

Das Blauholz (Blutholz, Campecheholz) stammt von einem in Zentralamerika heimischen Baume, Haematoxylon Campechianum. Die wichtigsten Sorten sind Campeche-, Jamaika-, Domingo-, Haiti-, Yukatan- und Hondurasblauholz. Das rohe Blauholz, wie es nach Europa gebracht wird, bildet zumeist Blöcke von fast schwarzer Farbe; die frischen Schnittflächen sind rotbraun gefärbt. In den Farbholz verarbeitenden Fabriken wird es vorerst verkleinert. Späne werden zuweilen, um die Färbkraft zu erhöhen, zu Haufen zusammengeschaufelt und, mit ammoniakhaltigen Flüssigkeiten übergossen, der Gärung überlassen. Dabei nimmt das Holz eine blutrote Farbe an. Zur Herstellung von Farbstoffpräparaten wird das entsprechend zerkleinerte Holz mit Wasser ausgekocht. Die Lösung wird am besten im Vakuum eingedampft und es werden auf diese Weise die Blauholzextrakte gewonnen. Das feste Extrakt bildet violettstichig braune, pechartig glänzende bröckelige Stücke, welche in Wasser leicht mit violetter Farbe löslich sind. Die wässerigen Lösungen des Blauholzfarbstoffes werden von Säuren gelb, von Alkalien purpurrot gefärbt. Kalk- und Tonerdesalze, desgleichen Zinnsalz, fällen den Farbstoff des Blauholzes, das "Hämatoxylin", blau, Kupfer- und Eisensalze geben blauschwarze, Zinksalze dunkelrote, Bleisalze dunkelviolette Niederschläge. Quecksilberchlorid gibt einen orangeroten, Antimonchlorür einen karmoisinroten, Wismutnitrat einen violetten Niederschlag. Das Hämatoxylin  $C_{16}H_{14}O_6+3H_2O$  dürfte im Blauholze wahrscheinlich als Glukosid vorhanden sein, aus dem es leicht abgespalten wird, es kann durch Oxydation leicht in den eigentlichen Farbstoff, das Hämateïn  $C_{16}H_{12}O_6$ , übergeführt werden. Derselbe bildet mikroskopische, rötlichbraune Tafeln mit grünem Metallglanze, und dürfte der Klasse der Phthaleinfarbstoffe (siehe diese) angehören.

Das Blauholz findet in der Wollfärberei zur Erzeugung schwarzer Färbungen vielfach Verwendung. Es dient auch, wenngleich nicht mehr häufig, zur Herstellung von Körperfarben; so wird es u. a. zur Erzeugung des sogen. Bronzebraunrotes benützt (Rüben-

kamp a.a.O.). Nach Gentele<sup>1</sup>) erhält man einen solchen Farblack, wenn man eine Blauholzextraktlösung mit wenig Dahlialösung mischt und mit Alaun fällt. Das sogen. Bronzeblau wird nach demselben Autor dargestellt, indem man eine Blauholzabkochung mit Dahlia 3 B-Lösung versetzt und dann mit Eisenvitriol fällt. Bei dieser Behandlung wird ein bläulichviolett erscheinendes Schwarz, welches in dünnen Schichten fast blau aussieht und einen metallischen Reflex erkennen läßt, erhalten.

Für die Stoffärberei haben die Farbhölzer (Rotholz, Gelbholz, Blauholz) noch heute eine gewisse Bedeutung; bezüglich der in den graphischen Druckgewerben verwendeten Farben ist das weniger der Fall. Die Holzfarblacke haben den Nachteil, daß sie sich meist schlecht verdrucken lassen, besonders wenn sie durch Stärke und ähnliche Zusätze beschwert sind; sie trocknen auch nicht gut und ihre Beständigkeit in Luft und Licht ist keine große. Im allgemeinen ist auch das Feuer kein besonders schönes, weshalb diesen Farblacken haufig Teerfarbstoffe zugesetzt wurden. Auf diesem Wege ist man dann schließlich dahin gelangt, unter der Bezeichnung Florentiner-, Münchener-, Wiener-, Karmoisin-, Granatlack usw Farben in den Handel zu bringen, welche weder Cochenille-, noch Krapp- noch Holzfarbstoffe enthalten, sondern aus reinen Teerfarbstoffen hergestellt sind <sup>2</sup>).

# Künstliche organische Farbstoffe und die aus denselben hergestellten Körperfarben. Teerfarbstoffe<sup>3</sup>).

Bei der trockenen Destillation der Steinkohle bildet sich neben Leuchtgas und Gaswasser eine schwarze ölige Masse, welche den Namen "Teer" führt. Dieser "Steinkohlenteer" ist eine komplizierte

<sup>1) &</sup>quot;Lehrbuch der Farbenfabrikation", 3. Aufl., 1909, bearbeitet von A. Buntrock, III. Bd., S. 14.

<sup>2)</sup> Rübenkamp a. a. O.

<sup>3)</sup> Literatur: G. Schultz, "Die Chemie des Steinkohlenteers" 1900, 1901. — G. Schultz und Julius, "Tabellarische Übersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe", 4. Aufl., und G. Schultz, "Farbstofftabellen" 1912. — R. Nietzki, "Chemie der organischen Farbstoffe" 1906. — R. Möhlau und H. Bucherer, "Farbenchemisches Praktikum" 1906. — H. Wichelhaus, "Organische Farbstoffe" 1909. — G. von Georgevics, "Lehrbuch der Farbenchemie" 1895. — R. Staeble, "Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie", Berlin 1910.

Mischung sehr verschiedener Stoffe und wurde in den Uranfängen der Gasindustrie gar nicht, später als Imprägnierungsmittel und dergl. verwendet. Erst zu Anfang der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, nachdem verschiedene Forscher, wie Runge, Reichenbach, Hoffmann u. a., sich mit dem Studium des Teers eingehender befaßt hatten, stellte Perkin (1856) den ersten eigentlichen Anilinfarbstoff, "Perkins Violett", aus einem Teerprodukte her. Dieser Farbstoff war auch der erste, welcher technisch im großen dargestellt und als "Mauveïn" in den Handel gebracht wurde. 1858 fanden Hoffmann und Nathanson das Fuchsin, und Hoffmann konstatierte, daß es sich bei diesem Farbstoffe um das Salz einer an und für sich farblosen Base, welchen er "Rosanilin" nannte, handle. Durch diverse Einwirkungen auf Rosanilin wurden hierauf das Hoffmannsche Violett und das Nicholson-Blau, ferner von Cherpin und Usebe ein grüner Farbstoff gefunden, dem bald ein zweiter, das Methylgrün, und hierauf das von Lauth entdeckte Methylviolett folgte.

1863 wurde das Anilinschwarz durch Lightfoot entdeckt, und im Jahre 1867 war es Kekulé, welcher durch seine Benzoltheorie der Farbstoffchemie eine theoretische Basis gab. 1868 und 1869 stellten Graebe und Liebermann das Alizarin, einen sehr lichtechten Farbstoff, welcher seit ältesten Zeiten als natürlicher Krappfarbstoff (siehe S. 107) Verwendung fand, künstlich aus dem Anthrazen, einem Steinkohlenteerprodukte, dar. Später fanden Caro, und neben ihm Perkin, Verfahren, welche es ermöglichten, das Anthrazen in dieser Beziehung auch praktisch für die Industrie nutzbar zu machen, und so kam es, daß der Bau der Krappflanze, welcher bis dahin ein einträglicher war, nach und nach eingestellt wurde, so daß heute fast ausschließlich künstliches Alizarin in der Türkischrotfärberei und in den meisten Fällen auch zur Herstellung von Krapplacken verwendet wird. Bald wurden aus dem Alizarin auch lichtechte blaue Farbstoffe hergestellt.

Martius entdeckte das Binitronaphthol, den ersten Naphthalinfarbstoff, und aus dem gleichen Rohmaterial, dem Naphthalin, wurde das feurige Magdalarot gewonnen. 1871 entdeckte Baeyer eine neue Klasse von Farbstoffen, welchen saure Eigenschaften zukamen, nämlich die Phthaleïne, deren erster das durch seine auffallende Fluoreszenz bekannte "Fluoreszen" war. Aus diesem stellte Caro das Eosin (Tetrabromfluoreszen) dar. (Ceresole fand 1889 die beständigeren Rhodamine.) 1876 stellte Lauth schwefelhaltige

violette Farbstoffe dar und Caro das diesen Farbstoffen nahestehende Methylenblau. E. und O. Fischer entdeckten 1877 das Malachitgrün.

In diese Zeit fällt ferner die Darstellung des ersten Azofarbstoffes, des Chrysoidins. Die Azofarbstoffe erlangten bald eine große Wichtigkeit, und es haben sich um deren Studium Kekulé, Hidegh, Peter Gries (Diazoverbindungen), O.N. Witt, Roussin u.a. große Verdienste erworben.

Ende des vorigen Jahrhunderts gelang Baeyer die Synthese eines weiteren Pflanzenfarbstoffes, des Indigos; er meldete seine Methoden zum Patente an; dieselben sind seit der Zeit vervollkommnet worden und haben in der Praxis Eingang gefunden.

Die neuesten Produkte der Teerfarbenindustrie, die "Schwefelfarbstoffe", welche in dem von Croissant und Bretonnière 1873 gefundenen Cachou de Laval einen Vorläufer hatten, wurden durch Vidal, der 1893 das Studium dieser Farben wieder aufgriff und aus Benzolderivaten durch Behandeln mit Schwefel und Schwefelammonium das Thiokatechin "Noir Vidal" darstellte, in die Industrie eingeführt; sie haben seither große Bedeutung für die Färberei gewonnen, aber bisher für die Herstellung von Farblacken keine wesentliche Bedeutung erlangt.

## Der Steinkohlenteer und die aus demselben gewonnenen Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation.

Der Steinkohlenteer, welcher als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Leuchtgas aus Steinkohlen erhalten wird, besteht der Hauptmenge nach aus Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, sogen. Kohlenwasserstoffen. Neben diesen Kohlenwasserstoffen finden sich noch Phenole, Amine und ähnliche Verbindungen in geringen Mengen vor. Die Trennung dieser Teerbestandteile voneinander erfolgt zumeist auf dem Wege der fraktionierten Destillation; man gewinnt auf diese Art eine Anzahl von mehr oder weniger reinen Verbindungen, welche das Ausgangsmaterial zur Erzeugung der Teerfarbstoffe bilden. Von derartigen Verbindungen sollen hier das Benzol  $C_6 H_6$ , Toluol  $C_7 H_8$ , die Xylole  $C_8 H_{10}$ , ferner das Naphthalin  $C_{10}H_8$  und Anthrazen  $C_{14}H_{10}$  erwähnt werden. Die ersteren drei Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von starkem Lichtbrechungsvermögen, deren Siedepunkte bei 80 0 bezw. 110 0 und 136 bis 141 °C liegen, die letzteren feste Kohlenwassertoffe vom Siedepunkte 217 bezw. 360 °C.

Dem einfachsten dieser Kohlenwasserstoffe, dem Benzol, kommt, wie bereits gesagt wurde, die Formel  $C_6\,H_6$  zu, wobei eine ringförmige Bindung der einzelnen C-Atome angenommen wird:

Durch Substitution der einzelnen H-Atome durch die Gruppe  $CH_3$  (Methyl) gelangt man zum Methylbenzol oder Toluol:  $C_6H_5 \cdot CH_3$  bezw. zum Dimethylbenzol oder Xylol:  $C_6H_4(CH_3)_2$ , von welch letzterem drei isomere Verbindungen existieren, welche sich durch die Stellung der  $CH_3$ -Gruppen im Moleküle unterscheiden:

$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$  ortho-Xylol meta-Xylol  $CH_3$   $CH_3$ 

Das Naphthalin enthält zwei Benzolkerne im Molekül:

Die substituierbaren acht Wasserstoffatome bilden zwei Gruppen, 1, 4, 5, 8 und 2, 3, 6, 7. Die mit ersterer erhaltenen Verbindungen werden als  $\alpha$ -, die letzteren als  $\beta$ -Substitutionsprodukte bezeichnet. Das Anthrazen kann als durch Verdichtung dreier Benzolkerne entstanden betrachtet werden:

Diese einfachen Verbindungen bilden die Rohstoffe zur Herstellung einer großen Anzahl von Körpern, welche das eigentliche

Material zur Fabrikation der sogen. Teerfarbstoffe abgeben. Zur Erzeugung dieser Materialien für die Zwecke der Teerfarbenindustrie werden auf die genannten Körper verschiedene Reagenzien, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Chlor u. a. einwirken gelassen; es wird deren Zusammensetzung durch das Eintreten neuer Elemente in das Molekül der betreffenden Verbindung, durch Einführung oder Entziehung von Wasserstoff verändert. Die Eigenschaften, Darstellung, chemische Konstitution dieser Körper usw., gehören in das Gebiet der theoretischen Chemie, und ich verweise denjenigen, welcher sich näher hierüber informieren will, auf die verschiedenen Hand- und Lehrbücher der organischen Chemie<sup>1</sup>).

Eine der wichtigsten Umwandlungen, welche das Benzol und die übrigen derselben Klasse von Kohlenwasserstoffen angehörigen Rohstoffe zwecks Herstellung von Zwischenprodukten für die eigentliche Farbenfabrikation durchmachen, besteht in der Behandlung mit Salpetersäure, der sogen. Nitrierung. Bei derselben entstehen Nitroverbindungen. Von den obengenannten Kohlenwasserstoffen gibt z. B. das Benzol, mit Salpetersäure behandelt, Nitrobenzol:

$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$
Benzol Salpetersäure Nitrobenzol Wasser

das Toluol, Nitrotoluol usw.

Diese Körper, zu denen u. a. auch die Nitroxylole und die Nitronaphthaline gehören, enthalten außer Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff und Sauerstoff. Der letztere kann gegen Wasserstoff umgetauscht werden, wobei Verbindungen erhalten werden, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen und "Amine" genannt werden. Z. B. entsteht auf diese Weise aus Nitrobenzol Amidobenzol (Anilin):

$$\begin{array}{c} C_6\,H_5\,NO_2\,+\,6\,H\,\rightarrow\, C_6\,H_5\,NH_2\,+\,2\,H_2\,O. \\ \text{Nitrobenzol} \quad \text{Wasserstoff} \quad \text{Amidobenzol} \quad \text{Wasser} \end{array}$$

Diese Verbindungen sind mehr oder weniger kräftige Basen, welche die Eigenschaft der Basen, mit Säuren Salze zu bilden, in hohem Grade besitzen.

Das "Anilin"  $C_6\,H_5\,NH_2$  ist eine bei 182 °C siedende farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche, welche sich in Wasser nur wenig löst. Zufügen von Salzsäure zu Anilin hat die Bildung

<sup>1)</sup> Siehe u. a. E. Valenta, "Lehrb. d. photogr. Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe", II. Bd.: Organische Chemie, 1899, Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

des Chlorhydrates zur Folge, welches in blätterigen, farblosen Kristallen unter dem Namen "Anilinsalz" im Handel vorkommt.

Die Beobachtung, daß Anilin gegenüber Chlorkalk, Eisensalzen und gewissen anderen Oxydationsmitteln ein charakteristisches Verhalten zeigt, indem es durch dieselben in gefärbte Verbindungen übergeführt wird, führte zur Darstellung des ersten Anilinfarbstoffes, des Mauveïns.

Ähnlich wie aus dem Benzol Anilin, so werden aus anderen, der aromatischen Reihe angehörigen Kohlenwasserstoffen verschiedene Amine gewonnen, welche ebenso wie das Anilin als Rohmaterialien zur Herstellung von Teerfarben dienen. So werden aus dem Toluol,  $C_6H_5CH_3$ , drei Toluidine (Ortho-, Meta- und Paratoluidin), aus den Xylolen,  $C_6H_4(CH_3)_2$ , die Xylidine, aus dem Naphthalin zwei Naphthylamine ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin) erhalten.

Durch geeignete Behandlung der Amine mit Alkoholen oder gewissen Derivaten von Alkoholen tritt ein Teil der Bestandteile des betreffenden Alkohols in die Amidogruppe des Amins ein; es entstehen Verbindungen vom Charakter der Amine. Dieselben dienen ebenfalls zur Farbstofferzeugung. Unter diesen Produkten sei das Dimethylanilin  $C_6 H_5 N(CH_3)_2$  und das Diäthylanilin  $C_6 H_5 N(C_2 H_5)_2$  erwähnt. In diesen Verbindungen ist das Radikal Methyl  $CH_3$  bezw. Äthyl  $C_2 H_5$  an Stelle des Wasserstoffes der  $NH_2$ -Gruppe in die Zusammensetzung des Anilins eingetreten.

Ein weiteres derartiges "Radikal", das Benzyl  $C_6\,H_5\cdot CH_2$ , wie es im Benzylalkohol  $C_6\,H_5\,CH_2\cdot OH$  enthalten ist, spielt ebenfalls in der Farbenchemie eine wichtige Rolle usw.

Durch geeignetes Behandeln der eingangs genannten Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure entstehen unter gewissen Bedingungen neue Verbindungen, in denen die Atomgruppe  $HSO_3$  enthalten ist. Diese Verbindungen besitzen den Charakter von Säuren und heißen Sulfosäuren, der Prozeß ihrer Entstehung wird Sulfurierung (Sulfonierung) genannt. So erhält man aus Benzol durch Eintritt einer  $HSO_3$ -Gruppe die Benzolsulfosäure  $C_6H_5 \cdot SO_3H$ ; aus Naphthalin die Naphthalinmonosulfosäure  $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$  usw. Es können aber auch  $2, 3 \dots HSO_3$ -Gruppen in einen Kohlenwasserstoff eintreten, dann erhält man Di-, Tri- . . . sulfosäuren. Die Alkalisalze dieser Säuren sind feste, wasserlösliche Körper.

Aus den Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Schmelzen mit Ätznatron neue Verbindungen herstellen. Bei diesem Prozesse wird Natriumsulfit gebildet, und die Atomgruppe OH (Hydroxyl) tritt an die Stelle der  $HSO_3$ -Gruppe ein. Die auf diese Weise entstandenen neuen Verbindungen nennt man Phenole. Dieselben besitzen sauren Charakter, wenn auch nicht in demselben Maße wie die Säuren.

Ein derartiges Produkt ist z.B. die Karbolsäure, auch "Phenol" kurzweg genannt. Dieselbe wird durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Ätznatron nach der Gleichung:

 $C_6\,H_5\,SO_3\,H+2\,Na\,OH=C_6\,H_5\,OH+Na_2\,SO_3+H_2\,O$ erhalten; weiter gehören hierher die Phenole des Naphthalins, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol u. a.

Auch Amine und Phenole können sulfuriert werden, und die so entstandenen Sulfosäuren, z.B. die Anilin-, Naphthylamin-, Naphtholsulfosäuren u.a. finden ebenfalls vielfach Verwendung bei Herstellung von Fathstoffen.

Die Sulfosäuren der Phenole oder die Disulfosäuren der Kohlenwasserstoffe usw. können durch Schmelzen mit Alkalien in analoger Weise, wie die Benzolsulfosäure in Phenole, welche zwei, drei und mehr *OH*-Gruppen enthalten, verwandelt werden. In diese Gruppe von Körpern gehört z. B. das für die Teerfarbenfabrikation sowichtige Resorzin (Dioxybenzol 1,3).

Analog, wie durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Karbolsäure diese in eine Sulfosäure umgewandelt wird, läßt sich die Karbolsäure bezw. das Natriumphenolat durch geeignete Behandlung mit Kohlensäure in eine neue Säure überführen, welche die Gruppe COOH (Carboxyl) enthält und der Klasse der Karbon-

säuren angehört; es ist die bekannte Salizylsäure  $C_6H_4$ 

welche ebenfalls bei Erzeugung von Teerfarbstoffen Verwendung findet.

Durch Zuführung von Sauerstoff, Oxydation von Kohlenwasserstoffen mittels gewisser Oxydationsmittel, z.B. Braunstein, Bleisuperoxyd, Kaliumbichromat usw., erhält man verschiedene zur Farbstofffabrikation verwendete Verbindungen, z.B. aus Toluol die Benzoesäure, aus Naphthalin die Phthalsäure, aus Anthrazen das Anthrachinon.

Zum Schlusse dieser kurzen Betrachtung soll noch erwähnt werden, daß auch gewisse Produkte, welche durch Einwirkung von Chlor auf manche Kohlenwasserstoffe gebildet werden, für die Farbenfabrikation von großem Interesse sind, z. B. das Benzylchlorid und das Benzalchlorid; beide entstehen aus Toluol bei Einwirkung von Chlor, und man erhält durch Substitution des Chlors letzterer Verbindung durch Sauerstoff das in der Farbenfabrikation eine große Rolle spielende Benzaldehyd (natürliches Bittermandelöl).

Alle diese Verbindungen sind heute im Handel vorfindlich und bilden die Zwischenprodukte zur Herstellung von Teerfarben. Sie sind zum größten Teil farblose Körper, aus denen erst durch den Eintritt gewisser Atomgruppen Farbstoffe gebildet werden. Diese Farbstoffe, welche heute in der Industrie eine so große Rolle spielen, sind häufig Verbindungen von sehr komplizierter Zusammensetzung.

#### Die Farbstoffe.

Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft ist der Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Farbstoffe zum Teil sichergestellt. An dem Zustandekommen der Farbe beteiligen sich, wie bereits erwähnt wurde, gewisse Atomgruppen; man bezeichnet solche Gruppen, welche farbgebend wirken, als "Chromophore", und Körper, welche solche Gruppen enthalten, als "Chromogene". Atomgruppen, gleichviel ob saurer oder basischer Natur, welche geeignet sind, die Farbnuance eines Farbstoffes zu stärken oder zu ändern, bezeichnet man als "auxochrome Gruppen". Chromogene werden erst durch den Eintritt salzbildender Gruppen zu Farbstoffen. Der Charakter der betreffenden Farbstoffe wird durch die Natur der eintretenden Gruppen bestimmt. Es sind nämlich nur jene gefärbten organischen Verbindungen auch Farbstoffe, welche saure oder basische Gruppen oder beide zugleich enthalten.

Die künstlichen Farbstoffe lassen sich nach ihrer Zusammensetzung in Gruppen bringen, von denen die für unsere Zwecke in Betracht kommenden im folgenden kurz besprochen werden.

**Nitrofarbstoffe.** Bei diesen Farbstoffen ist das Chromophor " $NO_2$ ", welches mit Aminen und Phenolen Farbstoffe von saurem Charakter bildet. Die Nitrofarbstoffe dienen bei der Farblackfabrikation häufig zum Nuancieren von basischen Farbstoffen, mit denen sie sich verbinden.

Beispiele von Nitrofarbstoffen sind die Pikrinsäure  $C_6\,H_2\,OH$   $(NO_2)_3$ , das Naphtholgelb  $C_{10}\,H_5\,OH\cdot(NO_2)_2$  u.a.; vom letztgenannten Farbstoffe kommt auch das Natronsalz der Sulfosäure:  $C_{10}\,H_4\,OH$   $(NO_2)_2\,HSO_3$  als Naphtholgelb S in den Handel, welches durch Bariumchlorid vollständig fällbar ist und ziemlich lichtechte Farblacke liefert.

 $\label{eq:Azofarbstoffe.} \textbf{Azofarbstoffe.} \ \ \textbf{Diese Farbstoffe sind durch das Vorhandensein} \ \ \textbf{der Atomgruppe} \ \ -N = N - \ \textbf{charakterisiert, welche chromophore} \ \ \textbf{Gruppe zwei aromatische Kohlenwasserstoffkerne verbindet.}$ 

Die Azofarbstoffe lassen sich, je nachdem dieselben die Gruppe -N=N- ein-, zwei- oder mehrmals enthalten, einteilen in Monoazofarbstoffe, Disazo- bezw. Poliazofarbstoffe. Die Azoverbindungen sind von Haus aus keine eigentlichen Farbstoffe, werden aber durch Einführung anderer Gruppen zu solchen; so besitzt z. B. Azobenzol  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$  zwar eine kräftige Färbung, ist aber kein Farbstoff, durch Sulfurierung erhält es Färbungsvermögen, das durch Einführung von OH gesteigert wird. Azoverbindungen. welche nur Benzolkerne enthalten, sind gelb, orange oder braun. Die Einführung von Naphthalinkernen bewirkt rote Färbung, welche um so blaustichiger wird, je mehr solcher Kerne eingeführt werden, so daß auf diese Weise blaue und violette Nuancen erhalten werden können.

Die Einführung der Amidogruppe verleiht den Azoverbindungen basische Eigenschaften. Die Amidoazofarbstoffe sind basische Farbstoffe, einzelne derselben kommen auch als Sulfosäuren bezw. als Natriumsalze dieser Sulfosäuren in den Handel.

Amidoazofarbstoffe sind u. a. Chrysoidine (Diamidoazobenzol), Metanilgelb, Säurebraun R, Bismarckbraun. Derartige Farbstoffe, welche keine Sulfogruppe enthalten, können wie rein basische Farbstoffe mit Tanin und Brechweinstein bezw. Antimonsalz gefällt werden (siehe S. 137).

Die sulfosäurehaltigen Farbstoffe der Gruppe werden zwar von Chlorbarium nur unvollkommen gefällt, doch läßt sich die Fällung durch Zusatz von etwas Ölsäure, Türkischrotöl vervollständigen, wie dies z. B. beim Metanilgelb (Natriumsalz des m-Amidobenzolsulfosäure-azodiphenylamins) $^1$ ) der Fall ist (Metanilgelblacke). F. H. Jennison $^2$ ).

In die große Gruppe der Monoazofarbstoffe gehören zahlreiche Farbstoffe, darunter viele unlösliche, sogen. "Pigmentfarbstoffe" (siehe unten), welche in der Fabrikation der Druckfarben eine große Rolle spielen. Die Farbe der meisten dieser Farbstoffe liegt zwischen Gelb und einem blaustichigen Rot. Von Wichtigkeit

<sup>1)</sup> Schultz und Julius a. a. O.

<sup>2) &</sup>quot;Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen", in das Deutsche übersetzt von R. Rübenkamp, 1901.

sind auch die in diese Gruppe gehörigen Derivate der isomeren Naphthole und deren Sulfosäuren.

Unter den vom Benzol direkt abgeleiteten Farbstoffen ist das Resorzingelb (Tropeolin) zu erwähnen, welches das Natriumsalz des Sulfanilsäureazoresorzins darstellt.

Die Naphtholazofarbstoffe werden zur Herstellung von Farblacken fast durchweg als Sulfosäuren verwendet. Die Derivate des  $\beta$ -Naphthols sind beständiger als jene des  $\alpha$ -Naphthols. Die Naphtholsulfosäuren geben, mit Diazoverbindungen der Benzolderivate kombiniert, gelbe bis orangerote Farbstoffe, welche bei Eintritt von höheren Homologen in Rot übergehen. Mit Naphthalinderivaten werden rote Farbstoffe erhalten, deren Farbe um so blaustichiger ist, je größer das Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen wird. Von großem Einfluß ist auch die Stellung der auxochromen Gruppen im Molekül. Die Veränderung im Farbenton, welche der Ersatz eines Benzolkernes durch einen Naphthalinkern hervorbringt, ersieht man an dem Beispiele Orange II und Echtrot A. Das erstere ist ein Farbstoff aus Sulfanilsäure, welche diazotiert und mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt wurde; im letzteren ist die Sulfanilsäure durch Naphthionsäure ersetzt, wodurch ein roter Farbstoff erhalten wird.

Die Disazofarbstoffe lassen sich nach Jennison (a. a. O. S. 30) in mehrere Gruppen einteilen; man unterscheidet:

a) solche, welche zwei Azogruppen und die Auxochromgruppe in einem Benzolkern enthalten, z. B. Phenol-disazobenzol:

$$C_6 H_5 - N = N - C_6 H_3 < OH \ N = N - C_6 H_5.$$

b) solche, welche die Diazogruppen in dem einen und die Auxochromgruppen in dem anderen Benzolkerne enthalten, z. B:

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N = N - C_6H_4OH;$$

c) die vom Benzidin

$$\begin{array}{c} C_6\,H_4 \longrightarrow NH_2 \\ \stackrel{|}{C}_6H_4 \longrightarrow NH_2 \end{array}$$

bezw. von dessen Homologen abgeleiteten Farbstoffe.

Die Gruppe der Disazofarbstoffe usw. umfaßt eine ziemlich große Zahl in der Farblackerzeugung verwendeter Stoffe. Es gehören u. a. hierher Biebricher Scharlach, Ponceau, Bordeaux, Diazoechtrot.

Die modernen, zum Teil unlöslichen roten Azofarbstoffe, "Pigmentfarbstoffe", welche derzeit in der Farblackfabrikation ausgebreitete Verwendung finden, sind fast durchweg von einer besseren Lichtechtheit als die früher dieses Gebiet beherrschenden Ponceaus, auch ist die Deckkraft und Wasserechtheit eine weitaus größere, so daß die verschiedenen Ponceaus, welche Farblacke von großer Brillanz liefern, wenigstens was die Erzeugung von Farblacken für graphische Zwecke anbelangt, in den Hintergrund gedrängt worden sind.

In den letzten 10 Jahren haben die Farbenfabriken der Herstellung von lichtechten Farbstoffen, welche sich für die Zwecke der Pigmentfarbenerzeugung eignen, ihre Aufmerksamkeit zugewendet; diese Tatsache kommt in den zahlreichen Patenten zum Ausdruck, welche auf die Herstellung solcher Farbstoffe bezw. von lichtechten Farblacken genommen worden sind. Die Hauptgruppen dieser Farbstoffe sind nach R. Staeble 1) in folgender Übersicht gegeben:

### A) Monoazofarbstoffe.

- Gruppe 1. Benzolderivate als zweite Komponente.
- Gruppe 2. Naphthalinderivate als zweite Komponente.
  - a) β-Naphthol als zweite Komponente.
    - 1. Diazotiertes Benzolderivat mit β-Naphthol.
    - 2. Diazotiertes Naphthalinderivat mit β-Naphthol.
  - b) Naphtholsulfosäuren als zweite Komponente.
    - Naphtholdisulfosäure R: 1. Benzolderivat mit R-Säure,
       Naphthalinderivat mit R-Säure,
       Anthrazenderivat mit R-Säure.
    - II. Naphtholsulfosäuren außer R-Säure.
  - c) Naphthylaminsulfosäure als zweite Komponente.
  - d) Naphtholkarbonsäure als zweite Komponente.
    - 1. Benzolderivat mit Naphtholkarbonsäure.
    - 2. Naphthalinderivat mit Naphtholkarbonsäure.
- Gruppe 3. Pyrazolonderivate als zweite Komponente.
- Gruppe 4. Chinolinderivate als zweite Komponente.

### B) Disazofarbstoffe usw.

- I. Aminoazobenzol als erste Komponente,
- II. Benzidin usw. als erste Komponente,
- III. Diamine der Anthrazenreihe als erste Komponente,
- IV. Diaminodixylylmethan als erste Komponente,
- V. Aminophenylnaphthyltriazoldisulfosäure als erste Komponente.

<sup>1) &</sup>quot;Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie", Berlin 1910.

Da die Azofarbstoffe, wie bereits gesagt wurde, heute in der Fabrikation von lichtechten Farblacken, welche für die Zwecke der Herstellung von Druckfarben bestimmt sind, eine hervorragende Rolle spielen, erscheint es von Wichtigkeit, jene Reaktionen, welche charakteristisch sind und für den Chemiker bei Untersuchung von Farblacken von Interesse sein dürften, hier zu besprechen, was im folgenden an der Hand des Schultzschen Werkes¹) geschehen soll.

Sämtliche Azofarbstoffe werden leicht durch Chlor oder Brom verändert und meist unter Abspaltung der Azogruppe in Halogenderivate von Phenolen verwandelt; einige werden auch in Substitutionsprodukte übergeführt.

Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Wasser, Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak, Zinkstaub und verdünnte Säuren, Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür usw. spalten die Azogruppe und verwandeln sie in zwei Amidogruppen, woraus hervorgeht, daß bei der Reduktion jene Base erhalten wird, welche zur Darstellung der Diazoverbindung diente. Die Reduktion (Spaltung) der Azofarbstoffe ist ein wichtiges Hilfsmittel zu deren Analyse. Von Salpetersäure werden die Azofarbstoffe ziemlich leicht angegriffen und sowohl nitriert, als auch unter Elimination der Azogruppe gespalten und dabei in Nitroderivate von Phenolen resp. Basen umgewandelt.

Ist die erste Komponente eine mit Wasserdampf flüchtige Base (Anilin, Xylidin), so geht diese, wenn die wässerige Lösung des Azofarbstoffes mit Zinkstaub oder Zinkstaub und Alkali gekocht wird, mit den Wasserdämpfen über, und kann meistens leicht durch Herstellung von Derivaten (Azetylprodukt usw.) oder durch Reaktionen sichergestellt werden.

Ist diese Komponente dagegen eine nichtflüchtige, in Wasser lösliche Base (z. B. Benzidin), so findet sich dieselbe in der filtrierten Lösung. Die unlöslichen Basen bleiben am Filter beim Zinkstaub, und können demselben durch Alkohol entzogen werden.

Wenn die erste Komponente eine Amidosulfosäure ist, reduziert man am besten mit Zinnchlorür und Salzsäure, und untersucht den dabei entstehenden, von den löslichen Zinnverbindungen abfiltrierten Rückstand.

O. Witt²) empfiehlt, diese Methode, welche derjenigen mit Zink und Alkalien vorzuziehen ist, in folgender Weise zu verwenden. 1 g des gereinigten (von den üblichen Zusätzen Dextrin, Glauber-

<sup>1) &</sup>quot;Chemie des Steinkohlenteers", II. Bd.: die Farbstoffe, 1901, S. 81.

<sup>2) &</sup>quot;Berl. Ber." 1888, Bd. 21, S. 3471.

salz und dergl. befreiten) Farbstoffes wird in etwa 10 ccm Wasser kochend gelöst. Zur Lösung werden 6 ccm einer aus 40 g Zinnsalz in 100 ccm Salzsäure (D=1,19) bestehenden Reduktionsflüssigkeit gegeben. Die Reduktion geht fast immer sehr rasch vor sich. Die Ausscheidung von Reaktionsprodukten erfolgt öfters in der Wärme, manchmal erst beim Erkalten, worauf filtriert wird. Basen, wie Anilin, gehen in das Filtrat, Amidosulfosäuren bleiben ganz oder teilweise mit den Reduktionsprodukten der zweiten Komponente im Rückstande.

Die Erkennung der zweiten Komponente ist schwieriger und erfordert größere Übung und Erfahrung. Witt¹) empfiehlt, sich die letztere dadurch zu eigen zu machen, daß man eine größere Anzahl von Farbstoffen, welche aus derselben ersten Komponente (am besten Anilin) und den bekanntesten am häufigsten verwendeten zweiten Komponenten bestehen, darstellt. Sodann reduziert man diese Farbstoffe nebeneinander und stellt mit den Reduktionsprodukten und denjenigen des neuen Farbstoffes dieselben Reaktionen an.

Mit konzentrierter Schwefelsäure geben fast alle Azofarbstoffe sehr empfindliche und charakteristische Farbenreaktionen. Dieses Verhalten kann auch zum Nachweise der einzelnen Bestandteile in einem Gemenge dienen. (Übergießen mit Wasser oder Schwefelsäure in einer Porzellanschale, Neigen der Schale und Beobachten, ob die einzelnen Farbteilchen sich mit gleicher Farbe lösen oder ob verschiedene Farbstreifen auftreten.)

Azofarbstoffe mit Hydroxylgruppen neben Sulfogruppen oder Karboxylgruppen werden öfters beim Behandeln mit Natronlauge Veränderungen in der Nuance erleiden, während Azofarbstoffe mit Amidogruppen oder substituierten Amidogruppen häufig durch verdünnte Säuren in der Nuance verändert werden (Schultz a. a. O.).

Azofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenyl- bezw. Tolyl-β-naphthylamin erhalten werden, liefern beim Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure einerseits diejenigen Basen bezw. deren Sulfosäuren, aus denen sie hervorgingen, andererseits Naphthazine.

Pyrazolonfarbstoffe. Diese Farbstoffe enthalten die Gruppe:

$$C = N$$
 $C = CO$ 
 $N = N$ 

den Pyrazolonring.

<sup>1) &</sup>quot;Berl. Ber." 1886, Bd. 19, S. 1719, und 1888, S. 3468.

Nach Anschütz gehört in diese Gruppe das Tartrazin, ein in der Farblackfabrikation häufig verwendeter Farbstoff. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Dioxyweinsäure auf Phenylhydrazinsulfosäure. Der Farbstoff ist ein saurer Farbstoff und gibt ziemlich lichtechte Farblacke.

Weit größere Bedeutung für die Pigmentfarbenfabrikation haben aber gewisse Azofarbstoffe mit Pyrazolonderivaten als zweite Komponente, z. B. Pigmentechtgelb R, Pigmentchromgelb L u. a.

Nitrosofarbstoffe (Chinonoxymfarbstoffe). Von diesen Farbstoffen wäre nur das Naphtholgrün und das Hansagrün zu erwähnen. Ersteres ist seiner chemischen Natur nach das Eisennatriumsalz der Nitrosonaphtholsulfosäure (G. Schultz). Der wasserlösliche, dunkelgrüne Farbstoff ist durch seinen Eisengehalt charakterisiert; er gibt zwar keine besonders feurigen, aber sehr lichtechte Farblacke.

Auramine. Auramin findet häufig Verwendung zur Herstellung von Farblacken. Demselben kommt die Formel  $C_{17}\,H_{22}\,N_3\,Cl$  zu; es enthält das Chromophor HN=C. Der gelbe Farbstoff wird durch die für basische Farbstoffe üblichen Fällungsmittel niedergeschlagen und zur Abstimmung verschiedener Triphenylmethanfarbstoffe verwendet.

**Triphenylmethanfarbstoffe.** Die Triphenylmethanfarbstoffe leiten sich vom Triphenylmethan:

ab und können als Anhydride von Derivaten des Triphenylkarbinols:

$$C(OH) < C_6 H_5 \atop C_6 H_5$$

aufgefaßt werden (G. Schultz a. a. O.). — Die hierher gehörigen Farbstoffe sind basischer Natur, sehr ausgiebig, liefern feurige, aber zumeist wenig lichtbeständige Farblacke.

In diese Farbstoffklasse gehört das Malachitgrün (Chlorzinkdoppelsalz der Farbbase Tetramethyldi-p-amidotriphenylkarbinol)  $C_{23}\,H_{26}\,N_2\,O$ , das Brillantgrün (Äthylgrün)  $C_{27}\,H_{33}\,N_2\cdot HSO_4$ , das Viktoriagrün 3B, Guineagrün B, Lichtgrün SF, das Säuregrün (Natriumsalz der Dimethyldibenzodiamidotriphenylkarbinoltrisulfosäure), das Patentblau, Nachtblau u. a.

Eine Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe bilden die unter dem Namen Fuchsin, Magenta, Anilinrot, Solferino usw. bekannten Mischungen von Salzen des Rosanilins:

$$C_{20} H_{21} N_3 O = C(OH) \begin{cases} (1) C_6 H_4 (4) NH_2 \\ (1) C_6 H_4 (4) NH_2 \\ (1) C_6 H_3 \begin{cases} (4) NH_2 \\ (3) CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

und des Pararosanilins:

$$C_{19} \, H_{19} \, N_3 \, O = C(OH) \begin{cases} (1) \, C_6 \, H_4(4) \, NH_2 \\ (1) \, C_6 \, H_4(4) \, NH_2 \\ (1) \, C_6 \, H_4(4) \, NH_2 \end{cases}$$

sowie die aus denselben durch Sulfonierung erhaltenen sauren Farbstoffe Fuchsin S, Rubin S usw.

Die violetten Farbstoffe Methylviolett (im wesentlichen ein Gemenge von salzsauren Salzen einiger Methylderivate des Pararosanilins), Kristallviolett (Chlorhydrat des Hexamethyl-p-rosanilins), die verschiedenen Säureviolett, das Alkaliblau (Gemenge der Natronsalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure und Triphenylpararosanilinmonosulfosäure), das Methylblau (Natronsalz der Triphenylpararosanilintrisulfosäure) und das Wasserblau (Gemenge von Salzen der Triphenylrosanilin- und Triphenylpararosanilintrisulfosäure) sind Farbstoffe, welche, in die Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe gehörig, oft zur Farblackbereitung verwendet werden.

**Pyroninfarbstoffe.** Die Farbstoffe dieser Gruppe enthalten als chromophore Gruppe den Pyroninring:

Unter denselben finden sich viele für die Farblackfabrikation wichtige Farbstoffe. Die Farblacke lassen allerdings an Lichtechtheit zu wünschen übrig, zeichnen sich aber durch große Brillanz aus.

Hierher gehören die Rhodamine, wie z.B. das Rhodamin B (basisches Chlorhydrat des Diäthyl-m-amidophenolphthaleïns), das Rhodamin S (Bernsteinsäurerhodamin), ferner die vom Fluoreszeïn (Resorzinphthaleïn) sich ableitenden Farbstoffe Eosin (Tetrabromfluoreszeïnnatrium), Erythrosin (Tetrajodfluoreszeïnnatrium), Phloxin (Tetrabromdichlorfluoreszeïnnatrium), Rose bengale (Tetrajodtetradichlorfluoreszeïnnatrium).

Der auch unter der Bezeichnung Alizarinviolett oder Anthrazenviolett bekannte Farbstoff Gallein ist das Oxydationsprodukt des Phthaleins von Pyrogallol und kann ebenso wie das aus dem Gallein gewonnenen Coerulein, welches auch als Alizaringrün oder Anthrazengrün in den Handel kommt, nach G. Schultz in die Gruppe der Pyroninfarben eingereiht werden. Beide Farbstoffe finden Verwendung zur Herstellung lichtechter Farblacke.

Oxazine, Thiazine, Azine. Die Chromophore dieser Farbstoffgruppen sind für die Oxazine

$$\langle N \rangle$$
, für die Thiazine (Sulfazine)  $\langle N \rangle$ , für die Azine  $\langle N \rangle$ .

Hierher gehören für die Farblackerzeugung sehr wertvolle Farbstoffe, wie z. B. das Echtblau 2 B (Chlorid des Dimethylphenylammonium- $\beta$ -naphthazins), das Nilblau A (Chlorid des Dimethylphenylammonium- $\alpha$ -amido- $\beta$ -naphthoxazins), Methylenblau B Chlorid des Tetramethylthionins) und Neumethylenblau (Chlorid des Diäthyltoluthionins).

Die der Azingruppe angehörigen "Safranine" sind Farbstoffe von basischem Charakter und geben, mit Gerbsäure (und Brechweinstein) gefällt, wertvolle Farblacke. Hierher gehören u. a. das Safranin:

$$H_2 N$$
 $H_3 C$ 
 $C_6 H_2 \stackrel{N}{\swarrow} C_6 H_2 \stackrel{NH_2}{\swarrow} CH_3$ ,
 $C_6 H_5$ 

und das Baselerblau R, das durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf 2,7 Ditolylennaphthylendiamin entsteht.

 $\begin{array}{c} \textbf{Chinolin- und Akridinfarbstoffe.} & \text{Diese Farbstoffe enthalten als} \\ \text{Chromophorgruppen Chinolin } C_4H_7N\text{ bezw. Akridin } C_6H_4 \\ & \stackrel{CH}{\stackrel{}{\searrow}} C_6H_4. \end{array}$ 

Von diesen Gruppen angehörigen Farbstoffen werden nur wenige (Chinolingelb, Akridingelb, Akridinorange) zur Herstellung von Farblacken für unsere Zwecke, und auch diese nur in beschränktem Maße, verwendet. Dagegen finden Azofarbstoffe, welche Chinolinderivate als zweite Komponente enthalten, als lichtechte Farblacke gebende Farbstoffe in der Pigmentfarbenfarbenfabrikation Verwendung<sup>1</sup>).

<sup>1)</sup> Staeble a. a. O., S. 52.

Anthrazenfarbstoffe. Die Gruppe ist eine der wichtigsten für die Farblackindustrie, da sie die Alizarinfarbstoffe, welche hervorragend lichtechte Farblacke für Druckzwecke liefern (siehe auch S. 107), und andere wertvolle Farbstoffe umschließt. Die Farbstoffe enthalten das Chromophor CO, das starke Farbkraft entwickelt, wenn säurebildende Auxochrome in das Molekül eingeführt werden (Jennison, a. a. O.). Die Farbstoffe dieser Gruppe müssen aber, wenn sie ihre volle Färbekraft entwickeln sollen, an Metalloxyde gebunden werden (Beizenfarbstoffe). Die wichtigsten Oxychinonfarbstoffe leiten sich vom Anthrazen ab; es sollen hier erwähnt werden

Alizarin,  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxyanthrachinon:

$$C_6H_4$$
  $CO$   $C_6H_2$   $OH$   $OH$ 

Alizarin RG, Trioxyanthrachinon:

$$OH - C_6H_3 \left\langle {\stackrel{CO}{\sim}} C_6H_2 \left\langle {\stackrel{OH}{\sim}} H_1 \right\rangle \right\rangle$$

Purpurin, Trioxyanthrachinon:

$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right> C_6H \left< \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Alizarin bordeaux,  $\beta$ -Tetraoxyanthrachinon:

$$\begin{array}{c} \text{(1) } OH \\ \text{(4) } OH \end{array} \hspace{-0.5cm} \nearrow \hspace{-0.5cm} C_6 \hspace{.1cm} H_2 \bigg\langle \hspace{-0.5cm} \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \hspace{-0.5cm} \nearrow \hspace{-0.5cm} C_6 \hspace{.1cm} H_2 \bigg\langle \hspace{-0.5cm} \begin{array}{c} OH \hspace{.05cm} \text{(1)} \\ OH \hspace{.05cm} \text{(2)} \end{array} \hspace{-0.5cm}$$

Alizarinorange¹), β-Nitroalizarin:

$$C_6H_4 \bigg\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \bigg\rangle C_6H \bigg\langle \begin{matrix} OH \\ OH \\ NO_2 \end{matrix}$$

Alizarinblau, Dioxyanthrachinonchinolin:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6(OH)_2 \left\langle \begin{array}{c} N = CH \\ CH = CH \end{array} \right.$$

Die Überführung dieser Farbstoffe in Farblacke geschieht gewöhnlich nach Auflösen des Farbstoffes in einem Gemenge von Soda- und Natriumphosphatlösung und Zusatz von Türkischrotöl durch Fällen mit Tonerdesulfatlösung, worauf Kalziumazetat zugegeben, langsam erwärmt und schließlich zum Kochen erhitzt wird.

ı) Alizaringelb ist Gallacetophenon:  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6 H_2(OH)_3$ ; es wird gleichfalls zur Farblackerzeugung verwendet.

In die große Gruppe der Anthrazenfarbstoffe sind auch einige unlösliche "Pigmentfarbstoffe" einzureihen, welche sich durch große Lichtechtheit, Öl- und Spritechtheit auszeichnen und in neuester Zeit in der Druckfarbenerzeugung eine Rolle zu spielen beginnen. Es sind dies das Indanthren: Dianthrachinondihydroazin und seine Derivate, ferner Flavanthren und dessen Substitutionsprodukte (Indanthrengelbmarken) und die vom Anthrachinonpyridon abgeleiteten Algolfarben (Anthrachinonpyridonfarbstoffe).

## Einteilung der Farbstoffe nach ihrer Verwendung. Allgemeine Eigenschaften. Herstellung der Lösungen für die Fällung.

Die Teerfarbstoffe lassen sich vom praktischen Standpunkte nach ihrem Verhalten bei der Verwendung usw. in gewisse Gruppen bringen. Die Firma von Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.¹) stellt unter Berücksichtigung der hervorragendsten Eigenschaften, Reaktionen und Fixierungsmethoden die im folgenden besprochenen fünf Gruppen auf.

1. Basische Farbstoffe. Es sind dies zumeist die Chlorhydrate oder Chlorzinkdoppelverbindungen, seltener die Oxalate, Sulfate oder Nitrate von Farbstoffbasen aus der Gruppe der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, Akridine, Oxazine, Thiazine, Safranine, Induline und einige Amidoazoverbindungen.

Bei den basischen Farbstoffen ist die Farbbase an eine Säure gebunden; Zusatz von Alkalien bewirkt deshalb Abscheidung der Base aus der Lösung, wobei die ursprüngliche Farbe der Lösung meist verschwindet.

Die Farbnuance eines basischen Farbstoffes wird durch die Säure, an welche die Farbbase gebunden ist, nicht beeinflußt, wohl aber übt diese einen Einfluß auf die Löslichkeit, Kristallform usw. aus. Die basischen Farbstoffe haben die Eigenschaft, mit Gerbsäure unlösliche Verbindungen zu liefern. Sie werden daher aus ihren Lösungen sämtlich durch Tanninreagens (100 g Tannin in 500 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 100 g Natriumazetat in 500 ccm Wasser gemischt) gefällt und färben Wolle und Seide direkt, Baumwolle mit Tanninbeize an.

Die Eigenschaft der basischen Farbstoffe, gewisse stickstoffhaltige Substanzen, wie z. B. Kaseïn und Albumin, direkt zu färben,

<sup>1) &</sup>quot;Die Teerfarbstoffe" 1896, A. Allgemeiner Teil.

wird neben obigem Verhalten zur Herstellung von Farbpulvern benutzt, welche aber für eigentliche Druckfarben keine Verwendung finden, sondern höchstens als Einstaubfarben benutzt werden könnten. Desgleichen setzen sich manche basische Farbstoffe mit Seifen (Fett-, Harzseife) in der Weise um, daß in Wasser unlösliche fettsaure (harzsaure) Salze der Farbbasen entstehen. Von dieser Eigenschaft macht man bei Herstellung der fettlöslichen Farben Gebrauch, welche bei der Erzeugung von Doppeltonfarben eine Rolle spielen, da sie in Firnis löslich sind. Ferner verbinden sich die Farbbasen mit Kieselsäure, insbesondere leicht mit frisch gefällter gallertartiger Kieselsäure. Man benutzt diese Eigenschaft der basischen Farbstoffe bei Herstellung von gewissen Pigmentfarben, bei denen grüne Erde, Kaolin, Kieselgur, Ocker, Bolus und dergl. die Farbträger bilden.

- 2. Säurefarbstoffe; Natron-, Kali-, Ammoniak- oder Kalksalze von Farbstoffsäuren. Auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure wird die Farbstoffsäure frei. Dieselbe kann entweder löslich oder unlöslich sein. Tannin fällt diese Farbstoffe nicht, auch lassen sich dieselben nicht aus angesäuerten Lösungen mit Äther ausschütteln. Beim Kochen mit Zink und Salzsäure tritt keine bleibende Entfärbung ein. Wolle und Seide werden aus saurer Flotte direkt gefärbt.
- 3. Resorzinfarbstoffe sind Kali- oder Natronsalze verschiedener bromierter resp. jodierter Fluoreszeïne oder Chlorfluoreszeïne. Aus ihren wässerigen Lösungen werden sie durch Mineralsäuren gefällt und können aus der Fällung mit Äther ausgeschüttelt werden. Ihre Lösungen zeigen Fluoreszenz und färben Seide und Wolle direkt.
- 4. Nitro- und Azofarbstoffe. Hierher gehören Natronsalze der Sulfosäuren von Nitro-, Amidoazo- und Oxyazofarbstoffen. Sie werden von Tannin nicht gefällt, lassen sich aus ihren mit Säuren versetzten Lösungen durch Äther nicht ausschütteln, werden aber beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure bleibend entfärbt.
- 5. Beizenfarbstoffe. Es sind dies freie Säuren, Natronsalze oder Bisulfitverbindungen von Anthrazen-, Nitroso- oder von gewissen Azofarbstoffen, oder aber die Natronsalze der Sulfosäuren dieser Körper. Sie besitzen einen nur schwach ausgeprägten sauren Charakter und sind zuweilen an und für sich nur wenig gefärbte Körper, geben jedoch mit Metalloxyden, z.B. Tonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd u. a. intensiv gefärbte unlösliche Farblacke, welche bezüglich ihrer Färbung von dem betreffenden Metalloxyd abhängig sind.

Die Teerfarbstoffe sind sämtlich feste Körper und werden gepulvert, in Stücken, kristallisiert oder auch in Teigform, als Paste mit 20 bis 40  $^{0}$ / $_{0}$  Farbstoffgehalt, in den Handel gebracht.

Nach ihrer Löslichkeit unterscheidet man unlösliche (sogen. Pigmentfarbstoffe), wasser- und spritlösliche Farbstoffe.

Die kristallisierten Farbstoffe sind gewöhnlich ziemlich rein, während die pulverförmigen in den meisten Fällen mit Dextrin, Kochsalz, Glaubersalz und dergl. versetzt sind.

Diese Zusätze stören den Färber und Zeugdrucker, für den diese Farbstoffe ja doch in erster Linie bestimmt sind, zumeist gar nicht; für die Zwecke der Herstellung von Farblacken sind sie aber manchmal sogar recht störend, z.B. wenn sie auf gewisse Verbindungen, welche zur Fällung dienen, chemisch einwirken.

Man soll also für die Zwecke der Farblackerzeugung möglichst reine Farbstoffe wählen, und wo solche nicht schon von den Fabrikanten als für diesen Zweck bestimmt bezeichnet werden, wie dies bei den verschiedenen Lackponceaux, Lackscharlach u. a. der Fall ist¹), bei der Bestellung bemerken, daß die Farbstoffe zur Farblackerzeugung bestimmt sind. Die reineren Sorten von den für Färbereizwecke bestimmten Teerfarben werden übrigens von den Fabriken aus gewöhnlich mit der Bezeichnung "krist." oder extra, z. B. Bordeaux R "extra" der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, versehen, in den Handel gebracht.

Zur Herstellung der Lösungen von Farbstoffen behufs Fällung soll kein "hartes" Wasser verwendet werden, am besten eignet sich (eisenfreies) Kondensationswasser. Man verwendet gewöhnlich auf 1 kg Farbstoff 40 Liter Wasser. Die Farbstoffe sollen ferner jeder für sich in dem entsprechenden Quantum Wasser gelöst werden. Die Auflösung von basischen und andererseits von sauren Farbstoffen darf nicht in demselben Gefäße vorgenommen werden, da diese Farbstoffe sich miteinander verbinden und es vorkommen kann, daß der fertige Farblack von dunklen Punkten durchsetzt ist (Jennison)<sup>2</sup>). Die Temperatur beim Auflösen soll 60 bis 70 °C nicht übersteigen. Unter Umständen müssen dem Wasser Zusätze von Alkohol, Essig-

I) Die verschiedenen Farbwerke geben Musterkarten von Teerfarblacken, sowie Vorschriften zur Herstellung solcher Farblacke an die Interessenten ab, in welchen Verzeichnissen die für den in Rede stehenden Zweck geeigneten Farbstoffe genau bezeichnet sind.

<sup>2) &</sup>quot;Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen", übersetzt von Dr. R. Rübenkamp, 1901, S. 47.

säure und dergl. gemacht werden. Ein Filtrieren der Lösungen ist selten notwendig. Die zum Lösen, Fällen, Abfiltrieren des Farblackes, Abpressen usw. dienenden Vorrichtungen sind dieselben, wie sie zur Herstellung künstlicher Mineralfarbstoffe verwendet werden. Siehe S. 39.

# Farblacke und Pigmentfarben aus Teerfarbstoffen. Fällungsmittel.

Zur Fällung verwendet man verschiedene wasserlösliche Salze, mit denen die betreffenden Farbstoffe durch Doppelumsetzung unlösliche Farblacke bilden. Am häufigsten kommen bei Herstellung von Farblacken Bariumchlorid, Bleinitrat oder -azetat, Aluminiumsulfat, seltener -azetat, Zinnchlorid, Zinksulfat und Kalziumazetat oder -nitrat, ferner Antimonsalze, in Betracht.

Unter diesen Salzen ist für Sulfosäuren Bariumchlorid der typische Lackbildner, da die meisten Bariumsulfonate in Wasser unlöslich sind. Um eine vollständige Ausfällung von Farbstoffen, welche OH-Gruppen enthalten, zu bewirken, verwendet man zuweilen Ätzbaryt,  $Ba(OH)_2$ , jedoch wird dieser Körper selten benutzt.

Die beiden obengenannten Bleisalze haben die Eigenschaft, sowohl eine große Anzahl von Sulfosäuren, als auch gewisse Triphenylmethanfarbstoffe zu fällen, werden aber meistens nur zur Herstellung von Farblacken aus Eosinfarbstoffen verwendet, zu welchem Zwecke zuweilen auch Zinksulfat benutzt wird. Letzteres dient aber meist zur Herstellung von basischem Zinkkarbonat, welches als Zusatz zur Basis beim Fällen von Wasserblau, Erioglaucine u a. Verwendung findet (Jennison, a. a. O.). Von Antimonsalzen wird am häufigsten der Brechweinstein: Kaliumantimontartrat,  $C_4H_4O_6(Sb\ O)K+1/2H_2\ O_7$  benutzt. Er dient bei Fällung einer großen Anzahl basischer Farbstoffe mit Gerbsäure (Tannin) zur Fixierung der Fällung. Dabei werden häufig lichtechtere Farben erhalten als bei Verwendung von Natriumazetat an Stelle des Brechweinsteins (siehe unten).

Von Aluminium verbindungen wird meistens das Aluminium sulfat,  $Al_2$  ( $SO_4$ )<sub>3</sub> + 18  $H_2$  O, seltener das Kaliumaluminium sulfat, der Alaun, verwendet.

Das Aluminiumsulfat kommt in Pulverform oder in Kuchen in den Handel. Für unsere Zwecke soll es fast eisenfrei sein und weder freie Säure, noch Natriumsulfat enthalten. Es dient sowohl als Fällungsmittel, als auch zur Herstellung von Tonerdehydrat (Aluminiumhydroxyd), welches als Substrat bei Darstellung der meisten als Druckfarben dienenden Farblacke aus Teerfarben verwendet wird. Zuweilen findet auch Tonerdenatron, Natriumaluminat,  $Na_2\,Al_2\,O_4$ , bei Herstellung von Farblacken Verwendung.

Zinndichlorid, Zinnsalz, Sn  $Cl_2 + H_2$  O, dient zur Fällung gewisser grüner und blauer basischer Farbstoffe. Kalziumsalze werden bei Herstellung von Alizarinlacken verwendet.

Die basischen Farbstoffe liefern mit gewissen Säuren: Zinnsäure, antimonige und arsenige Säure, Phosphorsäure bezw. deren Alkalisalze, ferner mit Gerbsäure und mit diversen Fett- und Harzsäuren unlösliche Farblacke.

Zinnsaure Salze werden zur Herstellung einiger Grünlacke verwendet, zum gleichen Zwecke dient arsenige Säure resp. Salze dieser Säure. Die mit Arsenik hergestellten Grünlacke sind feuriger als die Zinnlacke resp. als die mit Tannin-Brechweinstein gefällten Farbstoffe, aber sehr giftig, weshalb sie für unsere Zwecke nicht verwendet werden. Die Säuren des Antimons ähneln denen des Arsens und werden in gleicher Weise verwendet. Von den Salzen der Phosphorsäure wird das Natriumphosphat Na<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub> + 10 H<sub>2</sub> O unter gleichzeitiger Zugabe von Aluminiumsulfat, wobei die Bildung von Aluminiumphosphat erfolgt, zur Fällung von verschiedenen basischen Farbstoffen, z. B. Rhodaminen, Methylviolett u. a. benutzt. wichtigste, und wenn es sich um Farblacke aus basischen Farbstoffen für graphische Zwecke handelt, am häufigsten angewandte Säure ist die Gerbsäure (Tannin). Reine Gallusgerbsäure bildet ein blaßgelb gefärbtes, sehr leichtes, lockeres Pulver, welches in Alkohol und Wasser löslich ist und stark zusammenziehend schmeckt. Bei der Fällung von Farblacken mit Gerbsäure wird meistens Brechweinstein als Fixiermittel in Anwendung gebracht. Natriumazetat wird zuweilen an Stelle von Brechweinstein bei Fällung basischer Farbstoffe mit Gerbsäure gebraucht; häufig werden beide Verbindungen zugleich verwendet, in welchem Falle es die Fällung begünstigt. Auch dient es in manchen Fällen zur Unschädlichmachung etwa vorhandener freier Mineralsäuren, indem es sich mit denselben unter Abscheidung von Essigsäure umsetzt.

Harzsäuren kommen ebensowenig als Fettsäuren bei der Fabrikation von Farblacken für gewöhnliche Druckfarben in Betracht, wohl aber dienen dieselben zur Herstellung von fettlöslichen Farben, wie selbige zum Färben von Firnissen (bei Doppeltonfarben) in den graphischen Drucktechniken benutzt werden.

### Substrate, auf welche die Fällung der Farbstoffe erfolgt bezw. mit denen die (unlöslichen) Farbstoffe vermahlen werden.

Von großer Wichtigkeit bei der Herstellung von Farblacken ist das Substrat; von der richtigen Auswahl und Menge des Substrates hängt die Intensität und Bindung, sowie eine Reihe von anderen physikalischen Eigenschaften der Farblacke, wie Deckkraft, Eignung zum Verreiben mit Firnis, Druckfähigkeit usw. ab.

Für die Herstellung von Farblacken für graphische Zwecke kommt in erster Linie Tonerdehydrat in Betracht; wenn es sich um lasierende oder nur wenig deckende Farben handelt, wird es allein oder im Vereine mit Blanc fix, wenn aber stark deckende Farben hergestellt werden sollen, in Verbindung mit Bleisulfat und Lithopone verwendet. Für einige Farben wird Bleioxyd bezw. -karbonat als Substrat benutzt. Farben aus unlöslichen Teerfarbstoffen, sogen. echten Pigmentfarben werden durch trockenes bezw. nasses Vermahlen von Farbstoff und Substrat hergestellt. Sollen wasserlösliche Farbstoffe auf das Substrat niedergeschlagen werden, so wird dieses entweder vorher mit Wasser aufgeschlämmt und sodann die Farbstoffe aus ihren Lösungen als Farblacke darauf gefällt, oder man läßt sie zugleich mit dem Substrat entstehen; beide Methoden können auch kombiniert werden, welch letzterer Weg ziemlich oft eingeschlagen wird.

Tonerdehydrat, durch Fällung von Aluminiumsulfatlösungen mit Soda erhalten, wird meist in Form einer Paste von bestimmtem Trockengehalt verwendet. Die Einwirkung von Soda auf Aluminiumsulfat erfolgt nach folgenden Gleichungen:

$$Al_{2}(SO_{4})_{3} + Na_{2}CO_{3} + H_{2}O = Al_{2}(SO_{4})_{2}(OH)_{2} + Na_{2}SO_{4} + CO_{2},$$

$$Al_{2}(SO_{4})_{2}(OH)_{2} + Na_{2}CO_{3} + H_{2}O = Al_{2}SO_{4}(OH)_{4} + Na_{2}SO_{4} + CO_{2},$$

$$Al_{2}SO_{4}(OH)_{4} + Na_{2}CO_{3} + H_{2}O = Al_{2}(OH)_{6} + Na_{2}SO_{4} + CO_{2}.$$

Es wird also anfangs ein basisches Aluminiumsulfat gebildet, welches bei entsprechendem Überschusse an Soda, Erwärmen usw. unter Abgabe von Kohlendioxyd in das Hydroxyd  $Al_2(OH)_6$  übergeht.

Sind die Lösungen sehr heiß und konzentriert, so fällt der Niederschlag meist klumpig aus, und es tritt, wenn ein Überschuß an Aluminiumsulfat vorhanden war, die Bildung einer Doppelverbindung von  $Al_2(OH)_6$  mit  $Al_2(SO_4)_3$  ein, wodurch Fällungen von körnigkristallinischem Aussehen erhalten werden.

Für die Herstellung von Farblacken unter Benutzung von sauren Farbstoffen wird die Tonerdehydratpasta nach folgender Vor-

schrift bereitet: 3 kg Aluminiumsulfat (etwa  $18\,^{\circ}/_{0}$   $Al_{2}$   $O_{3}$  enthaltend) werden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, die Lösung wird auf  $70\,^{\circ}$  C gebracht und dann eine Lösung von 1,25 kg kalzinierter Soda in der zehnfachen Menge Wasser von derselben Temperatur unter Umrühren langsam zugefügt, der Niederschlag wird mehrmals durch Dekantieren gewaschen, filtriert und die Paste auf  $10\,^{\circ}/_{0}$  Tonerdehydratgehalt gebracht.

Speziell für Krapplacke empfehlen die Farbwerke vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld folgende Vorschrift: 972 g Aluminiumsulfat (18 prozentig) werden in 10 Liter Wasser gelöst, zu der heißen Lösung wird eine ebensolche von 500 g Soda in 5 Liter Wasser gegeben, worauf 1 Stunde gekocht wird. Man wäscht durch Dekantieren, bis alles Sulfat ausgelaugt ist, dann wird filtriert und die etwa 10 % Tonerdehydrat enthaltende Paste sofort zur Herstellung des Farblackes verwendet. Auch in Verbindung mit Bariumsulfat, Chinaclay usw. wird es als Substrat benutzt. Ein solches Substrat erhält man z. B., wenn man entsprechende Mengen von Chinaclay in einer Lösung von Aluminiumsulfat aufschlämmt und mit Soda in Wasser gelöst versetzt, worauf die Lösung der zu fällenden Farbstoffe zugesetzt und eine entsprechende Menge Chlorbarium in Wasser gelöst zufließen gelassen wird. Fr. M. Winter 1) empfiehlt an Stelle des Aluminiumhydroxydes Aluminiumsilikat, welches durch Fällen von Aluminiumsulfat mit alkalischem Natriumsilikat erhalten wird, zu verwenden. Er wählt das Verhältnis zwischen Si O2 und Tonerde, je nach der Art des zu fällenden Farbstoffes, z. B. verwendet er ein neutrales Silikat Al, O3 · 3 Si O2 für Azofarbstoffe oder ein saures Silikat 2 Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> · 7 Si O<sub>2</sub> für basische Farbstoffe, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, sowohl saure, als auch basische Farbstoffe auf diesem Wege zu fällen.

Aluminiumphosphat dient zuweilen als Substrat für gewisse violette Farblacke, welche mit Phosphorsäure gefällt werden. Die Lösung des Farbstoffes wird in diesem Falle mit der Aluminiumsulfatlösung (zehnprozentig) gemischt und dann zu einer zehnprozentigen mit Soda versetzten Lösung von saurem Natriumphosphat fließen gelassen, wobei die Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2 Na_2 HPO_4 + Na_2 CO_3$$
  
=  $2 Al PO_4 + 3 Na_2 SO_4 + H_2 O + CO_2$ 

erfolgt.

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 198319 vom 19. Mai 1907.

Bariumsulfat (Schwerspat, Barytweiß) ist bereits S. 29 und 46 besprochen worden; hierzu wäre noch zu bemerken, daß das natürlich vorkommende Salz, im Handel kurzweg "Baryt" genannt, tiefere, lebhaftere Lacke gibt als das Kunstprodukt (Blanc fix, Permanentweiß, Emailleweiß) Jennison¹), und daß bei der Herstellung von Farblacken für Druckzwecke Bariumsulfat allein als Substrat kaum verwendet wird.

Zinkweiß ZnO (siehe S. 48) wird von den Höchster Farbwerken bei Darstellung von "Azurblau" aus Patentblau und Erioglaucin (M. L. & Br.) verwendet, weil es eine vollständige Fällung dieser Farbstoffe bewirkt.

Die Bleioxyde (Mennige, Bleiglätte usw., siehe S. 71) werden bei Herstellung von Zinnoberimitationen (Vermillonettes) und "Echtrot" als Substrate benutzt.

Ruße und Schwärzen dienen als Zusätze für tiefe Nuancen von Olivengrün, Dunkelblau usw.

# Methoden zur Umwandlung von Teerfarbstoffen in für Druckzwecke verwendbare Körperfarben.

Abgesehen von dem Umstande, daß die meisten Teerfarbstoffe in Wasser löslich sind, wodurch sie als solche für normale Druckzwecke nicht verwendbar sind, zeigen sowohl diese, als auch die unlöslichen sogen. "Pigmentfarbstoffe" als Farbpulver nicht jene Farbe, welche ihnen eigentlich zukommt. Diese Farbe tritt erst bei entsprechender Verdünnung (Lösen, Ausfärben auf der Faser, Fällen auf oder Vermengen mit geeigneten Substraten usw.) auf. Es ist daher bei Herstellung von Körperfarben aus wasserlöslichen Farbstoffen in erster Linie erforderlich, die Farbstoffe in unlösliche Form zu bringen und dann durch gleichzeitigen Zusatz von Substraten für die nötige Verdünnung zu sorgen. Die Abscheidung der Farbstoffe aus ihren wässerigen Lösungen kann auf verschiedene Art vorgenommen werden, und zwar 1. durch Anfärben eines gefärbten oder ungefärbten Substrates, wobei in analoger Weise wie beim Färben von Fasern und Geweben eine ausgesprochene Verwandtschaft zwischen Substrat und Gewebe Erfordernis ist; 2. durch Ausfällen auf das Substrat, dabei werden durch die auf S. 140 beschriebenen Fällungsmittel, welche sich mit den Farbstoffen umsetzen und un-

<sup>1) &</sup>quot;Herstellung von Farblacken aus künstlichen Farbstoffen", 1901, S. 69.

lösliche Verbindungen (Farblacke) geben, die Farbstoffe aus ihren Lösungen ausgeschieden.

Scharf trennen lassen sich beide Methoden nicht; es kommen in der Praxis Fälle vor, in denen man sich beider Methoden bedienen muß. Besonders ist dies des öfteren dann der Fall, wenn es sich darum handelt, satte Farben herzustellen, und das Substrat nicht die Fähigkeit besitzt, so viel Farbstoff zu binden, als zur Erzielung der gewünschten Tiefe des Farbentones nötig ist, sowie bei Verwendung mehrerer Farbstoffe, von denen der eine Farbstoff den anderen fixiert.

Herstellung von Körperfarben durch Anfärben.

Als Farbträger dienen bei dieser Art der Farbherstellung entweder natürliche Substrate, welche die Eigenschaft, die betreffenden Farbstoffe zu binden, besitzen, oder man stellt künstlich solche Substrate auf dem Wege der Fällung her und färbt dieselben an.

Natürliche Substrate, welche zum Zwecke der Körperfarbenherstellung durch Anfärben Verwendung finden, sind u. a. die Grünerden, Kaolin, Bolus, diverse Ocker, Terra di Siena, Umbra u. a.

Die erstgenannten Substrate, insbesondere aber gewisse Grünerden (siehe S. 38), besitzen die Eigenschaft, basische Farbstoffe zu fixieren, in hohem Grade. Bringt man dieselben in feinst aufgeschlämmtem Zustande mit den Lösungen solcher Farbstoffe in Berührung, so werden die Farbstoffe von denselben aufgenommen und oft so zähe festgehalten, daß sie selbst der Behandlung mit kochendem Wasser Widerstand leisten und keinen Farbstoff an dasselbe abgeben. Künstlich hergestellte gallertartige Kieselsäure besitzt gleichfalls die Eigenschaft, basische Farbstoffe aufzunehmen und festzuhalten; es ist daher wahrscheinlich, daß der Gehalt der Grünerden und ähnlicher Materialien an Kieselsäure bei der Fixierung der Farbstoffe durch Bildung unlöslicher Silikate der Farbbasen resp. bei der Anlagerung der betreffenden Farbstoffe an die unlöslichen Silikate unter Bildung von Doppelsilikaten zur Geltung kommt. Behufs Herstellung von solchen Körperfarben wird das zu färbende Substrat in Wasser aufgeschlämmt und die Lösung des betreffenden Farbstoffes unter Rühren zugegeben. Das Rühren wird so lange fortgesetzt, bis die Fixierung erfolgt ist, worauf dekantiert, durch Dekantierung gewaschen, abgepreßt und getrocknet wird.

Obwohl die Fixierung der meisten basischen Farbstoffe durch die genannten Substrate in der Kälte erfolgt, ist es in vielen

Fällen bei Abwesenheit von kohlensauren Salzen der Erdalkalimetalle vorteilhaft, die Fixierung der betreffenden Teerfarbstoffe warm bis kochend durchzuführen. Bei Anwesenheit der genannten Karbonate, z. B. von Kalziumkarbonat, ist das Erhitzen wegen einer etwaigen Ausscheidung der Farbbasen zu vermeiden, oder es muß früher eine entsprechende Menge Säure (Salz-, Essig- oder Schwefelsäure) zur Zerstörung der Karbonate zugefügt werden.

Auf Grünerde durch Anfärben fixierte Farbstoffe bezw. die Farblacke werden in den Druckgewerben selten verwendet, obwohl dieselben insofern Beachtung verdienen, als es auf diesem Wege gelingt, Farbstoffe, welche sonst nur sehr lichtunechte Lacke geben, in relativ lichtechte Körperfarben zu verwandeln. Die meisten der S. 145 genannten Erdfarben werden aber häufig auf dem Wege des Anfärbens geschönt und solche Farben als Druckfarben verwendet.

Herstellung von Körperfarben aus löslichen Teerfarbstoffen durch Fällung der letzteren auf die betreffenden Substrate.

Je nach der Art der Fällung der Farbstoffe lassen sich dieselben in verschiedene Gruppen bringen. Da die Zusammensetzung bezw. Konstitution vieler im Handel erscheinender Teerfarbstoffe nicht veröffentlicht wurde, von einigen wirklich nicht bekannt ist, erscheint es vorteilhaft, bei Besprechung der diversen für unsere Zwecke dienenden Farblacke diese Einteilung zu benutzen. Wir unterscheiden von diesem Standpunkte aus folgende Gruppen von Körperfarben:

- I. Solche, welche durch Fällung mit Bariumchlorid auf das Substrat erhalten werden 1). In diese Gruppe gehören zahlreiche, für die Herstellung von Druckfarben wichtige Farblacke.
- II. Durch Fällung mit Bleisalzen dargestellte Farblacke. Hierher gehören u. a. die Resorzinfarbstofflacke.
- III. Farblacke, bei denen die Fällung mit Tannin bezw. Tannin und Brechweinstein oder Antimonsalz erfolgte. Hierher gehören vorwiegend die Lacke aus basischen Farbstoffen.
- IV. Farblacke, durch Fällung auf Tonerde gewonnen (Alizarinund Anthrazenfarblacke).
- V. Bei der Fällung direkt erzeugte unlösliche Farben (Eisfarben, Diazofarbstoffe), auf verschiedenen Substraten niedergeschlagen,

<sup>1)</sup> Rübenkamp, a. a. O.

Diese Aufstellung ist natürlich keine scharf abgegrenzte, indem einzelne Farbstoffe, welche einer dieser Gruppen angehören, auch von Lackbildnern einer andern gefällt werden, wodurch zuweilen Mischlacke erhalten werden, welchen unter Umständen eine größer Bedeutung als den reinen Lacken zukommt.

Die zur Herstellung solcher Mischlacke dienenden Farbstoffe sollen sich in ihren Eigenschaften gewissermaßen ergänzen, um einen Farblack zu erzielen, welcher bestimmten Ansprüchen gerecht wird. Da sich einesteils auf diese Art Farblacke von sehr wertvollen Eigenschaften erzielen lassen, andererseits aber die Untersuchung und Nachahmung solcher Mischlacke ungleich schwerer als jene von einfachen Lacken ist, werden solche Farblacke auch ziemlich häufig zur Herstellung von Druckfarben verwendet.

Herstellung von Körperfarben durch inniges Mischen (Vermahlen) des Farbstoffes mit dem Substrat.

Die Herstellung von Körperfarben aus wasserunlöslichen Farbstoffen, sogen. echten Pigmentfarbstoffen, welche, wenn sie direkt verwendet werden sollten, unansehnliche Druckfarben ergeben würden, geschieht einfach in der Weise, daß man die betreffenden Farbstoffe trocken oder in nassem Zustande mit dem Substrate vermahlt. Je inniger die Mischung ist, desto feuriger erscheinen die Farben. Wir wollen diese Farben, welche mit einigen Ausnahmen sehr lichtecht, ölecht und spritecht sind und Spezialfarben für die graphische Druckindustrie darstellen, mit der ersten Gruppe der wasserlöslichen, durch Metallsalze fällbaren Teerfarbstofflacke, den Farblacken aus sauren Teerfarbstoffen besprechen.

Körperfarben, erhalten durch Fällung saurer Teerfarbstoffe mit Bariumehlorid auf das Substrat bezw. durch inniges Mischen von wasserunlöslichen Teerfarbstoffen (Pigmentfarbstoffen) mit dem Substrat.

### Rote Farben.

Von den bei Herstellung der Farblacke aus sauren roten Farbstoffen, welche die Hauptmenge der aus solchen Teerfarbstoffen dargestellten, für graphische Zwecke dienenden Farben umfaßt, in Betracht kommenden Farbstoffen sind in erster Linie jene Azofarbstoffe,

welche man unter der Bezeichnung "Ponceaux" zusammenzufassen pflegt, und welche die verschiedenen Farbentöne vom grellen "Scharlachrot" bis zum blaustichigsten "Bordeaux" umfassen, zu erwähnen.

Bei Herstellung von Farblacken aus solchen Farbstoffen kommt, wenn es sich um Druckfarben handelt, in erster Linie die Fällung des betreffenden Farbstoffes mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat in Betracht. Das letztere gelangt entweder in Pastenform zur Verwendung, oder es wird aus Tonerdesulfat bezw. Alaun mittels Soda, Kalk und dergl. abgeschieden, wobei, wenn die Umsetzung des Tonerdesulfats mit Soda vorgenommen wurde, bei der darauffolgenden Fällung des Farbstoffes mit Chlorbarium eine der Schwefelsäure des entstandenen Natriumsulfats entsprechende Menge Bariumsulfat gebildet wird, welches neben Tonerde das Substrat darstellt. Nach Rübenkamp 1) erhält man bei Verwendung von Alaun, wenn die Lösungen entsprechend stark verdünnt waren, zartere und unter Umständen auch feurigere Farblacke als nach dem ersteren Verfahren.

Das Tonerdesulfat-Kalkverfahren besteht in der Zersetzung der schwefelsauren Tonerde mit Ätzkalk (Kalkmilch). Dabei entsteht Gips, welcher sich mit dem Chlorbarium bei der Farbstoffällung umsetzt. Man erhält Farblacke von sehr lockerer, weicher Art. Bei manchen Azofarbstoffen muß Türkischrotöl zur Fixierung zugesetzt werden, welches in der letzterwähnten Richtung günstig wirkt. Zuweilen empfiehlt es sich, um eine Bräunung hintanzuhalten, wenn heiß gearbeitet werden muß, statt Ätzkalk Kreide zu verwenden, z.B. bei Fällung von Baumwollscharlach.

Weiter kommt bei Fixierung der Azofarbstoffe zuweilen noch die "Phosphorsäurefällung" (Bildung von Tonerdephosphat bei der Fällung) und die "Bariumkarbonatfällung", welche auf der Bildung von Bariumkarbonat aus Bariumchlorid und Soda beruht, wobei der Farbstoff bei der Fällung mit niedergeschlagen wird, zur Anwendung. Das letztere Verfahren ist, da der Farbstoff längere Zeit mit der Sodalösung in Berührung bleiben muß, nur bei gegen Soda nicht empfindlichen Farbstoffen verwendbar (Rübenkamp a. a. O.).

Das gute Waschen der Farblacke befördert in vielen Fällen die Reinheit des Farbentones. Von Handelssorten kommen für die Ponceaux die Marken G, 2 G, R, 2 R bis 5 R in Betracht, von denen

<sup>1)</sup> A. a. O., 2. Aufl., S. 695.

GG, G, R, 2 R, 3 R, 3 RR und 4 GR völlig fällbar sind und meistens verwendet werden.

Die Lackponceaux, welche heute von vielen Fabriken in den Handel gebracht werden, sind eigens für die Herstellung von feurigen Farblacken bestimmte Farbstoffe, welche glatt fällbar sind. Derartige Farbstoffe sind z. B. die durch ihre große Brillanz ausgezeichneten "Exzelsiorlackponceaux" (Cassella), welche für sich allein, oder in Kombination mit anderen Sorten von Lackponceaux mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat gefällt, sehr feurige Körperfarben für Druckzwecke liefern, das Brillantlackponceau G, R, 2 R (Agfa) u. a.

Die von den verschiedenen Firmen gegebenen Vorschriften zur Herstellung von Farblacken aus den Ponceaus differieren nur wenig. Als Beispiel sei im folgenden eine zur Fällung von Lackponceau¹) gegebene sehr gute Vorschrift angeführt: 6 kg Tønerdesulfat werden in 60 Liter Wasser gelöst, mit einer zehnprozentigen Lösung von 2,1 kg Soda gefällt, 15 kg Farbstoff in 750 Liter Wasser gelöst und sodann 200 Liter fünfprozentige Chlorbariumlösung zugegeben. Anstatt Soda und Tonerdesulfat kann auch Tonerdehydratpaste in entsprechender Menge verwendet werden.

Die Ponceaulacke, wie sie von vielen Druckfarbenfabriken hergestellt werden, sind in den meisten Fällen Mischlacke, d. h. es wird zu ihrer Herstellung nicht ein Farbstoff, sondern es werden mehrere Farbstoffe gleichzeitig gefällt und auf diese Art bestimmte Farbnuancen billiger hergestellt, als wenn man relativ teure Ponceausorten für sich zur Farblackgewinnung verwenden würde.

Schwieriger fällbar ist die Gruppe der "Croceïne", zu der auch die "Scharlache" und "Baumwollscharlache" gehören. Die Fällung dieser Farbstoffe gelingt meist nur bei 20 bis 30 °C vollkommen und nimmt längere Zeit in Anspruch.

In neuerer Zeit gewinnen gewisse wasserunlösliche oder schwer lösliche Azofarbstoffe, welche von diversen Farbenfabriken eigens für die Zwecke der Verwendung als Pigmente hergestellt werden, immer mehr Bedeutung, indem sich unter diesen Farbstoffen solche von sehr guter Licht- und Lackechtheit befinden.

Bei vielen nicht völlig, aber doch fast unlöslichen sauren Farbstoffen, welche für die Zwecke der Herstellung von Buch-, Stein-, Lichtdruckfarben Verwendung finden, wird die Verarbeitung in der Weise durchgeführt, daß man die betreffenden Farbstoffe mit Wasser und mit dem Substrate mischt und nach Zusatz von entsprechenden

<sup>1)</sup> Cassella, Exzelsiorlackponceau.

Mengen Chlorbarium kocht, wobei Umsetzung unter Bildung völlig unlöslicher Bariumsulfonate erfolgt und eine innige Mischung derselben mit dem Substrat erzielt wird.

Die volle Brillanz der auf diese Art erzeugten Farben tritt aber stets erst nach wiederholtem scharfen Mahlen der trockenen Farblacke hervor.

Die Verarbeitung von unlöslichen Farbstoffen zu Pigmenten für die Zwecke der graphischen Gewerbe geschieht durch einfaches Vermahlen des betreffenden Farbstoffes mit dem Substrat auf Mahlgängen in trockenem oder nassem Zustande. Nach Wülfing, Dahl & Co.¹) eignen sich hierfür Azofarbstoffe, welche Sulfogruppen enthalten (besonders jene mit einer Sulfogruppe). Die Metallsalze solcher Farbstoffe können in trockenem Zustande vermahlen und das Substrat kann dabei nach und nach zugesetzt werden.

Nach dem französischen Patent Nr. 381 206 (1907) ist bei solchen Azofarbstoffen die direkte Farblackherstellung bei der Erzeugung der Farbstoffe selbst, dadurch, daß man bei der Kupplung das Substrat zufügt, also den Farbstoff auf dasselbe niederschlägt, vorteilhaft, indem auf diesem Wege eine möglichst innige Vereinigung von Farbstoff und Substrat erzielt wird.

Im folgenden sollen die wichtigsten roten Spezialfarbstoffe, welche durch Fällung mit Chlorbarium usw. auf das Substrat bezw. durch Vermahlen mit dem Substrate für graphische Druckzwecke brauchbare Farblacke (Farben) geben, besprochen werden.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt folgende, speziell für graphische Zwecke bestimmte neuere Farbstoffe in den Handel:

**Litholrot.** Mit diesem Namen werden einige Azofarbstoffe aus diazotierter  $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha$ -(bezw.  $\alpha_3$  und  $\alpha_4$ )sulfosäure, sowie aus  $\beta_3$  und  $\beta_4$ -Sulfosäure gekuppelt mit  $\beta$ -Naphthol bezeichnet  $\alpha_3$ ).

Litholrot kommt in zwei Sorten, B³) und GG in den Handel: es bildet eine rote bezw. gelbrote Paste, ist schwer löslich in Wasser und gibt, mit Chlorbarium bezw. Bleiazetat gekocht sehr feurige blaurote bis orangerote Farblacke von guter Verdruckbarkeit.

<sup>1)</sup> Franz. Patent Nr. 381205 (1907).

<sup>2)</sup> Verwendungspatent 112833 (1899) und 120322 (1901) und 175630 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

<sup>3) 2,1</sup> Naphthylamin<br/>sulfosäure und  $\beta\textsc{-Naphthol}.$ 

Zur Herstellung von Farblacken aus Litholrot gibt die Badische Anilin- und Sodafabrik folgende Vorschriften:

- r) 10 kg Litholrot werden mit 100 kg Tonerdehydratpaste (vierprozentige) innig vermischt bezw. verrührt, dann filtriert und getrocknet (gelbstichiges Rot).
- 2. Ansatz wie bei Vorschrift 1, jedoch Zugabe von 2 kg Bariumchlorid und zum Kochen erhitzen (etwas blaustichiges Rot).
- 3. Ansatz wie bei Vorschrift 2, aber statt Bariumchlorid 2,5 kg Kalziumchlorid (stärker blaustichiges Rot).
- 4. Ansatz wie bei Vorschrift 2, jedoch an Stelle von Bariumchlorid 2½ kg Bleizucker (blaustichiges Rot).

Litholrot GG gibt, nach Vorschrift 1 und 2 behandelt, Druckfarben von gelbstichiger Nuance. Die Drucke mit Litholrot zeigen in den Schatten stets etwas Bronzeglanz; die Farbe ist sehr feurig; sie sind lackierbar. Litholrotlacke decken besser als die Ponceaulacke, welchen sie an Lichtechtheit meist gleichkommen, sie in einzelnen Fällen sogar übertreffen. Trotzdem ist die Lichtechtheit der Litholrotlacke keine hervorragende, genügt aber doch für die meisten graphischen Zwecke. Das Litholrot findet wegen seiner feurigen Farbe, guten Verdruckbarkeit, genügender Lichtechtheit und Lackierfähigkeit der Drucke häufig Anwendung in den graphischen Druckgewerben zur Herstellung von Buch-, Stein- und Lichtdruckfarben 1).

Außer den genannten Litholfarben bringt die Badische Anilinund Sodafabrik noch Litholrubin B in Pulver- und in Teigform, 3 B in Pulver und G, ferner Litholechtscharlach B und G und Litholbordeaux in den Handel. Diese Farbstoffe geben sehr feurige blaurote bis gelbrote Farblacke. Der erste 2) ist nach R. Staeble 3) mit dem Permanentrot 4 B der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin4) identisch. Die Marke 3 B zeigt als Bariumlack blauere Nuancen wie Litholrubin B als Kalziumlack, welche ins Bordeauxrot spielen und von guter Reinheit, Licht-, Öl- und Lackechtheit sind.

I) Derartige Farblacke werden in vorzüglicher Qualität von der Firma Gleitsmann in Dresden unter dem Namen Dahliarot, von O. Baer in Radebeul-Dresden als Litholrot, von Jännicke & Schneemann in Hannover als Monopolrot, Granatrot, von Kast & Ehinger in Stuttgart als Brillantkarmin und von verschiedenen anderen Firmen unter diversen Phantasienamen in den Handel gebracht.

<sup>2)</sup> Azofarbstoff aus diazotierter p-Toluidin-o-sulfosäure und  $\beta$ -oxynaphthoesäure.

<sup>3)</sup> a. a. O., S. 111.

<sup>4)</sup> D. R. P. Nr. 151205.

Litholrubin G ist ein leicht in Wasser lösliches Pulver, das gelbrote Barium- bezw. Strontium- und rein rote Kalziumlacke liefert, welche an Lichtechtheit dem Litholrot nahekommen. Sie sind gut sprit-, öl- und wasserecht. Litholechtscharlach G ist ein Pigment-azofarbstoff der Nitroanilinrotgruppe; es bildet eine orangefarbene Paste; mit passenden Substraten vermahlen liefert es lichtechte orangerote Farben. Die Marke B ist ein Pigmentazofarbstoff, welcher, in derselben Weise behandelt, tiefrote Farben gibt, die sich durch hohe Licht- und Wasserechtheit, aber geringere Sprit- und Ölechtheit auszeichnen. Dies gilt auch von der Marke R, welche sehr lichtechte, gelbstichig rote Töne liefert.

Die Litholbordeaux (siehe das D. R. P. Nr. 198103) sind saure Azofarbstoffe, sie kommen in mehreren Marken (B, R, BN und RN) in den Handel.

Die Herstellung von Farblacken aus diesen Farbstoffen geschieht durch Aufschlämmen von 20 kg Farbstoffpaste in 200 Liter Wasser, Zusatz von 4 kg Chlorkalzium in 40 Liter Wasser gelöst  $^{1}$ 4 Stunde kochen, erkalten lassen und Beimischen von 100 kg Tonerdehydratpaste (vierprozentig).

Die Marken RN und BN liefern sprit- und ölechtere Lacke; sie enthalten eine Sulfogruppe mehr als B und R.

Astazinrot B und G extra sind saure Azofarbstoffe der genannten Firma; sie bilden rote Pulver, welche sieh leicht in Wasser lösen. Die Lacke zeigen ponceauähnliche Nuancen und decken besser als die Ponceaulacke.

Zur Herstellung von Farblacken für graphische Zwecke werden 100 kg Tonerdehydrat (vierprozentig) mit 4 kg Astazinrot in 200 kg heißem Wasser gelöst, angerührt und dann unter fortwährendem Rühren 3,2 kg Bariumchlorid, in 30 Teilen Wasser gelöst, zugesetzt.

Man erhält nach dieser Vorschrift sehr feurige rote Farblacke, welche sich mit Firnis leicht zu ausgiebigen Druckfarben reiben lassen. Die Drucke, welche mit diesen Farben erhalten werden, sind für viele Zwecke von genügender Lichtbeständigkeit und lackierfähig.

Brillantkarmin L und C L extra, gleichfalls saure Azofarbstoffe, sind braunrote Pulver, welche sich leicht in Wasser lösen; sie liefern mit Bariumchlorid auf Schwerspat und Tonerde gefällt feurigrote Lacke von einer dem Litholrot entsprechenden Lichtechtheit. Die damit hergestellten Druckfarben — der Farblack erfordert ungefähr die  $1^{1}/_{2}$  fache Menge Firnis — verdrucken sich gut, gehen aber etwas ins Wasser, weshalb dieselben wohl für Buchdruck-, weniger aber für Steindruckzwecke geeignet sind. Im Lichte wird die Farbe der Drucke gelbstichiger.

Die **Echtlackbordeaux** R, 3 B und B der Badischen Anilin- und Sodafabrik sind saure Azofarbstoffe, welche, mit Chlorbarium auf entsprechende Substrate gefällt, ponceauartige, mäßig lichtechte Farblacke geben; dasselbe gilt vom Lackpurpur 3 B der genannten Firma<sup>1</sup>).

**Autolrot.** Die Marken BGL und BL in Teig sind p-Nitranilin- $\beta$ -Naphtholkombinationen. Der erstere Farbstoff ist gelbrot, der letztere blaustichigrot. Die Marke GL in Teig ist eine Chloranisidin- $\beta$ -Naphtholkombination von gelblich ponceauroter Nuance; RLP²), Naphthylamin- $\beta$ -Naphthol, zeigt eine bordeauxfarbige Nuance von blauer Durchsicht.

Sämtliche Autolrotmarken sind ziemlich licht-, wasser-, aber nicht spritecht. Sie sind öllöslich, röten daher im Druck stark nach bezw. schlagen sie durch.

Eine dem p-Nitranilinrot ähnliche Kombination ist Paratoner B. Es ist ein echter Pigmentfarbstoff, welcher direkt mit Substrat und Firnis gerieben, Druckfarben von bräunlichroter Nuance und guter Lichtechtheit liefert (Staeble, a. a. O.).

**Eglantine** B P P ist ein Pigmentfarbstoff (nach Staeble, a. a. O., Thioindigo), welcher gut lichtechte, lackierfähige und wasserbeständige Druckfarben liefert, deren Farbe (Neurot) jener von Fuchsinfarblacken ähnelt, selbige aber an Lichtechtheit weit übertrifft, und welche für Buch-, Stein- und Lichtdruckzwecke geeignet sind. Die Farbe der Drucke ändert beim Ausbleichen den Farbton nicht (Valenta).

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchsta. M. erzeugen gleichfalls eine Anzahl von Pigmentfarbstoffen und andere speziell für die Zwecke der Farblackerzeugung bestimmte Farbstoffe. Es sind dies folgende Farben: Pigmentrot, Pigmentbordeaux N, Pigmentpurpur A³), Lackrot C und P, Pigmentscharlach 3 B⁴) und G, Pigmentechtrot HL in Teig⁵).

<sup>1)</sup> R. Staeble, a. a. O.

<sup>2)</sup> Identisch mit Pigmentbordeaux N (Meister), siehe Schultz, "Farbentabellen", 1912, S. 41.

<sup>3)</sup> Von der Firma O. Baer in Dresden unter dem gleichen Namen als Lackfarbe für graphische Zwecke im Handel erhältlich.

<sup>4)</sup> Farblacke bezw. Druckfarben: Phänomenrot (Gleitsmann), Phönixrot (Jänicke & Schneemann), Kaiserrot (A. H. Ott, Wien).

<sup>5)</sup> Siehe R. Staeble, "Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie", 1910, S. 102.

**Pigmentrot** G ist ein Azofarbstoff aus p-Nitranilin und  $\beta$ -Naphthol¹). Es liefert gelbstichig rote Farblacke, während Pigmentrot B in Teig blaustichigere Farblacke gibt. Die Bläuung wird bei diesem letzteren Farbstoff, der im allgemeinen bezüglich seiner Zusammensetzung dem ersteren entspricht, durch Zusatz von kleinen Mengen (2)-Naphthol-(7)-Sulfosäure vor der Kuppelung bewirkt. Pigmentbordeaux N ist  $\alpha$ -Naphthylamin-azo- $\beta$ -Naphthol, Pigmentpurpur A ein Azofarbstoff aus O-Anisidin- $\beta$ -Naphthol.

Alle diese Farbstoffe liefern bei der Behandlung mit Bariumchlorid und Tonerdehydratpasta mit oder ohne Bariumsulfat lebhaft rot gefärbte Farblacke von guter Druckfähigkeit. Die genannten Farbstoffe besitzen eine für die meisten graphischen Zwecke genügende Lichtechtheit, dagegen eine mäßige Sprit- und Ölechtheit.

**Pigmentechtrot** HL in Teigform, m-Nitro-p-Toluidinrot (aus m-Nitro-p-Toluidin und  $\beta$ -Naphthol)<sup>2</sup>) bildet eine rote Paste und ist in Wasser fast unlöslich. Es wird zur Herstellung eines für graphische Zwecke bestimmten Farblackes mit Sodalösung (1 kg Soda in 5 Liter Wasser auf 1 kg Farbstoff) verrührt, dann mit Wasser (50 Liter) verdünnt und Tonerdesulfat (2 kg in 20 Liter Wasser gelöst) zugesetzt, der Farblack wird ausgewaschen usw. Die auf diese Art erhaltenen Farblacke sind von vorzüglicher Lichtechtheit und lebhafter blauroter Nuance (siehe auch S. 158).

Lackrot P i. T. ist ein p-Nitranilinrotfarbstoff, welcher durch Diazotieren von p-Nitranilin-o-Sulfosäure und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol erhalten wird  $^3$ ). Es stellt eine rote Paste dar, welche starken gelben Metallglanz besitzt, schwer in Wasser löslich ist und in feinster Verteilung eine bläulichrote Nuance besitzt. Mit Chlorbarium bezw. Chlorkalzium gibt es verschieden nuancierte, intensiv rote Farblacke. Die Fällung wird kalt unter Einhaltung der bei Lackrot C angegebenen Mengenverhältnisse vorgenommen  $^4$ ). Die Lichtechtheit der mit diesem Farblacke hergestellten Druckfarben ist eine ziemlich

<sup>1)</sup> Siehe R. Staeble, "Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie", 1910, S. 102.

<sup>2)</sup> Identisch mit Helioechtrot RL (By), Litholechtscharlach R (Bad.), Sitaraechtrot (W. t. M.), wird als Druckfarbe unter dem Namen Gloriarot 295 f. St. von A. H. Ott in Wien in den Handel gebracht.

<sup>3)</sup> D. R. P. Nr. 128456 (1901).

<sup>4)</sup> Nach einer neuen Vorschrift der Firma Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. werden 3,25 kg Lackrot mit 1,5 kg Soda (1:50) in Wasser gelöst behandelt, 50 Liter Wasser zugegeben, zum Schlusse mit 3 kg Tonerdesulfat (1:10 gelöst) gefällt, viermal abgewässert, getrocknet usw.

gute (Valenta)<sup>1</sup>). Der Farbstoff ist einer der meist verwendeten in der Pigmentfarbenindustrie<sup>2</sup>).

Lackrot C extra ist ein Azofarbstoff aus o-Chlor-m-Toluidin-p-Sulfosäure und  $\beta$ -Naphthol³). Der Farbstoff ist nur wenig in Wasser löslich und wird in Pastenform in den Handel gebracht. Zur Herstellung von Farblacken wird die mit Wasser verdünnte Farbpaste mit Chlorbariumlösung gekocht und nach dem Erkalten das Substrat eingerührt

100 g Farbpaste, 1500 ccm Wasser, 20 g Chlorbarium in 200 ccm Wasser gelöst, zusetzen, kochen, dann 200 bis 500 g Tonerdehydratpaste, zehnprozentig, zusetzen.

Die mit diesem Farblacke hergestellten Druckfarben zeigen eine große Brillanz und drucken gut.

**Lackrot** D in Teig, ein Azofarbstoff aus diazotierter Anthranilsäure und β-Naphthol (D. R. P. Nr. 189023), gibt gelbrote Farblacke von nicht besonderer Licht- und Ölechtheit und wird wenig zur Herstellung von Druckfarben verwendet.

Brillantlackrot R. Ein anderer Farbstoff von einer für viele Zwecke genügenden Lichtechtheit ist das Brillantlackrot R. Dasselbe wird aus diazotiertem Anilin und \$\beta\$-Oxynaphthoesäure dargestellt und kommt in Form einer lebhaft roten Paste in den Handel.

Die Höchster Farbwerke geben für die Verarbeitung dieses Farbstoffes folgende Vorschrift: 10 Gewichtsteile Farbstoff, 90 Gewichtsteile Wasser, 1 Gewichtsteil Türkischrotöl (mit Wasser 1:10 verdünnt), 7 Gewichtsteile Bariumchloridlösung kochen, dann heiß mit 30 Gewichtsteilen Tonerdehydratpaste (s. o.) verrühren.

Der Farblack hat eine gelbstichig rote Farbe, im Lichte wird er blaustichig, was sich insbesondere in den zarten Halbtönen zeigt. Er ist wasser- und spritecht, aber nicht völlig ölecht.

Pigmentscharlach. Ein Farbstoff, welcher bei richtiger Behandlung Farblacke von großer Brillanz und sehr guter Lichtechtheit liefert, ist der Pigmentscharlach 3B der Firma Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchsta. M.<sup>4</sup>). Dieser Farbstoff, welcher durch Diazotieren von ο-Amidobenzoesäure und Kuppeln mit β-Naphthol-

<sup>1) &</sup>quot;Chem.-Ztg.", 1906, Nr. 75: Über die Lichtechtheit und das Verhalten verschiedener Teerfarbstofflacke als Druckfarben.

<sup>2)</sup> So enthält z. B. die Druckfarbe Viktoriarot L 1608 von Hessel Lackrot P.

<sup>3)</sup> D. R. P. Nr. 145908 (1902).

<sup>4)</sup> Anwendungsverfahren, D. R. P. Nr. 141257 (1902).

disulfosäure 2, 3, 6 dargestellt wird, gibt nur dann rein rote Lacke von ausgezeichneter Lichtheit sowohl in den satten Tönen als auch in den zarten Halbtönen, wenn die Karboxylgruppe sich an der Lackbildung beteiligt, während bei nachträglicher Behandlung der mit Tonerdepaste oder Aluminiumsulfat versetzten Farbstofflösung mit Chlorbarium gelbstichige Lacke von geringerer Lichtechtheit entstehen. Interessant ist auch der Umstand, daß der Pigmentscharlach G (o-Amidobenzoesäure diazotiert + 2,6  $\beta$ -Naphtholsulfosäure) gelbstichige, zwar auch sehr gute, aber doch weniger lichtechte Farblacke liefert.

Zur Herstellung von blaustichigen Farblacken aus Pigmentscharlach 3B dient folgende Vorschrift: 9 kg Farbstoff werden in 450 Liter Wasser gelöst, 2,25 kg 40 prozentige Natronlauge mit 22,5 Liter Wasser und sodann 18 kg Chlorbarium in 180 Liter Wasser gelöst zugegeben, worauf eine Lösung von 10 kg Tonerdesulfat in 100 Liter Wasser und darauf eine von 5 kg Soda in 50 Liter Wasser zugefügt wird 1).

Nach einer neuen Vorschrift der Fabrik wird Tonerdesulfat (1:10 gelöst) 2,7 kg mit kalzinierter Soda (1:10) 1,4 kg gefällt, der Niederschlag viermal abgewässert und Pigmentscharlach 3B (1:50 gelöst) 800 g zugesetzt, dann wird nach Zugabe von Türkischrotöl (1:10 gelöst) 800 g mit Chlorbarium (1:10) 1,8 kg bei 40 °C gefällt und ½ Stunde gekocht, während Pigmentscharlach G in Wasser gelöst, mit Soda versetzt und mit Chlorbarium bei 40 °C gefällt wird, worauf als Substrat Tonerdehydrat zugegeben wird.

Hansarubin G ist ein saurer Azofarbstoff, welcher seinem Verhalten nach den Oxynaphthoesäurekombinationen nahestehen dürfte. Der Barium- und Kalziumlack ähneln in den Nuancen den entsprechenden Lacken von Litholrubin der Badischen Anilin- und Sodafabrik (siehe S. 151)<sup>2</sup>).

Lackbordeaux B in Teigform ist ein Azofarbstoff aus 2,1-Naphthylaminsulfosäure- und  $\beta$ -Oxynaphthoesäure)³). Er bildet eine bordeauxrote Paste und wird ähnlich dem Pigmentscharlach (neue Vorschrift) gefällt.

Die Firma vorm. Meister Lucius & Brüning gibt folgende Vorschrift zur Herstellung von Farblacken für graphische Zwecke mit diesem Azofarbstoff: Man bereitet sich durch Fällen von 2,8 kg Tonerdesulfat (1:10 gelöst) mit 1,4 kg Soda (1:10 gelöst) und Auswaschen Tonerdehydratpaste, welcher 0,4 kg Farbstoff mit 4 Litern Wasser verrührt zugesetzt werden.

<sup>1)</sup> Der Farblack wird von der Druckfarbenfabrik A. H. Ott in Wien als Kaiserrot 535 i. St. in den Handel gebracht.

<sup>2)</sup> R. Staeble, a. a. O., S. 140.

<sup>3)</sup> D. R. P. Nr. 205080; Druckfarbe Karminlack von Gleitsmann.

Nach Hinzugabe von  $_{0,4}$  kg Türkischrotöl (1:10 mit Wasser verdünnt) wird bei  $80\,^{\circ}$  C mit  $_{0,4}$  kg Chlorkalzium (1:10 in Wasser gelöst) gefällt, 6 Minuten gekocht und zweimal abgewässert.

Die Farblacke sind wasserecht, spritecht, gut verdruckbar; ihre Echtheit gegen Licht entspricht beiläufig jener der Litholfarben.

In ähnlicher Weise wurde auch ein anderer, von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning für die Zwecke der Farblackerzeugung hergestellter roter unlöslicher Azofarbstoff, Pigmentrubin R in Teigform behandelt; der Farbstoff wurde aber in neuerer Zeit von der Firma wieder aufgegeben (R. Staeble)<sup>1</sup>).

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin bringt eine Anzahl lichtechter Spezialfarbstoffe in den Handel; es sind dies die Farbstoffe Permanentrot 4 R, R, R extra, G extra, 2 G in Teig, B extra, 4 B und 6 B. Diese Farbstoffe sind sämtlich Azofarbstoffe und haben auf deren Herstellung die D.R.P. Nr. 145913, 145914, 145915 (1902), 146655, 151205, ferner das franz. Patent Nr. 329037 Bezug.

Permanentrot. Die Marke 4 B ist diazotierte p-Toluidino-Sulfosäure, gekuppelt mit β-Oxynapthoesäure. Die Marke 6 B ist diazotierte p-Anisidin-o-Sulfosäure mit β-Naphthol gekuppelt, Permanentorange diazotierte m-Chloranilin-o-Sulfosäure mit β-Naphthol gekuppelt.

Die Herstellung eines lichtechten blaustichigen Farblackes mittels Permanentrot 6 B geschieht nach den Fällungsvorschriften der Fabrik in folgender Weise:

Man rührt 13,5 Teile Farbstoff mit 300 Teilen Wasser an, setzt hierzu eine Lösung von 2,5 Teilen Chlorbarium in 50 Teilen Wasser, erhitzt zum Kochen, läßt etwa 2 Minuten kochen und setzt hierzu das fertige Tonerde-Blancfixegemisch, welches man erhält, indem man 16 Teile schwefelsaure Tonerde in 160 Teilen Wasser löst, hierzu eine Lösung von 8 Teilen Soda in 80 Teilen Wasser setzt und mit einer Lösung von 2,4 Teilen Chlorbarium in 200 Teilen Wasser ausfällt.

Feurige gelbrote Farbtöne erhält man, wenn man <br/>ı Teil Permanentrot $6\,\mathrm{B}$ in Teig mit etwa 5 Teilen Tonerde<br/>hydrat (3 % Trockengehalt) einfach kalt verrührt.

Die mit Permanentrot 6 B und 4 B hergestellten Farblacke sind unlöslich in Wasser und in Öl, lackierfähig, beständig gegen Hitze; sie besitzen lebhafte Farbe, Deckkraft, gute Lichtechtheit und eignen sich zur Herstellung von Farben für Buch- und Steindruck, wozu sie auch vielfach verwendet werden.

<sup>1)</sup> A. a. O., S. 111.

Sehr feine Mahlung der Farblacke trägt wesentlich zur Erhöhung ihrer Leuchtkraft bei.

Noch einfacher ist die Behandlung von Permanentrot 4 R, R und 2 G behufs Herstellung von Farblacken. Der Farbstoff wird mit dem betreffenden Substrat bei gewöhnlicher Temperatur verrührt, getrocknet und gemahlen. Im allgemeinen verwendet man gleiche Teile Farbstoff in Teigform und Substrat, bezw. von der Marke R extra 1 Teil auf 5 Teile Substrat. Der Farblack aus Permanentrot R ähnelt dem Zinnober, ist aber lichtechter als dieser und gibt, als Buch- oder Steindruckfarbe gerieben, lackierbare Drucke.

Zu bemerken wäre noch, daß Permanentrot 2 G ebenso wie die Marke R nicht mit Mennige als Substrat trocken vermahlen werden darf, da solche Gemische durch Funkenbildung in den Kugelmühlen leicht entzündbar sind. Als Substrate können Blanc fixe, Tonerdehydrat, Bleiweiß, Zinkweiß und Lithopone verwendet werden 1).

Was die Lichtechtheit der Permanentrot und Permanentorange anbelangt, so ist dieselbe bei den verschiedenen Permanentrotsorten, insbesondere aber bei der Marke 2 G, eine gute. Doch ist die Lichtechtheit dieser Farben in Mischungen mit Zink- und Bleiweiß geringer (H. Schminke)²). Bei der Marke 2 G soll Zinkweiß sich ungünstiger als Bleiweiß verhalten, welche letztere Mischungen gut lichtbeständig sind. Die Farblacke erfordern 3 Teile Firnis auf 2 Teile Farblack und müssen sehr sorgfältig gerieben werden, wenn die Farbe (bei 6 B ein blaustichiges, bei 4 B ein Scharlachrot) richtig zur Geltung kommen soll. Die Farbennuance erleidet im Lichte keine Veränderung. Der Lack aus Permanentorange erfordert 3 Teile Firnis zum Reiben und liefert eine feurige rotgelbe Druckfarbe von geringerer Lichtechtheit. Doch ist diese Lichtechtheit für viele Zwecke des Farbendruckes genügend³).

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld erzeugen eine Anzahl von lichtechten roten Farbstoffen, welche sich zur Herstellung von Druckfarben sehr gut eignen.

**Helioechtrot.** Von diesen Farbstoffen ist an erster Stelle das Helioechtrot RL zu erwähnen. Dasselbe ist m-Nitro-p-Toluidinrot, und wird derzeit ebenso wie die Farbbase "Base HR" (By) auch

<sup>1)</sup> Vorschriften der A. G. f. A.

<sup>2)</sup> Maltechn. Mitteil., abgedruckt in den "Techn. Mitteil. f. Malerei", 1911, Bd. XXVII, S. 186.

<sup>3) &</sup>quot;Chem.-Ztg." 1906, Nr. 75.

von anderen Firmen 1) in den Handel gebracht. Die Elberfelder Farbenfabriken führen zwei Marken dieses Farbstoffes.

Helioechtrot RL in Teig und extra in Teig bezw. in Stücken<sup>2</sup>). Es bildet in ersterer Form eine intensiv rot gefärbte Paste und ist in Wasser fast unlöslich. Helioechtrot wird von konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst, beim Verdünnen mit Wasser fällt der Farbstoff unverändert wieder aus. Alkalien und Säuren greifen nicht an, desgleichen Chlor.

Behufs Herstellung eines für Druckzwecke brauchbaren Pigmentes kann der Farbstoff mit Tonerdehydrat vermischt gemahlen werden. Sehr lebhaft gefärbte Lacke erhält man nach folgender Vorschrift:

I kg Helioechtrot R L in Teig oder 500 g Helioechtrot R L extra in Teig wird mit 500 g kalzinierter Soda innig verrührt, wobei sich die Masse erwärmt. Nach weiteren 10 Minuten Rühren läßt man sukzessive eine Lösung von 1 kg Tonerdesulfat in 20 Liter Wasser einlaufen oder trägt die Mischung in die Tonerdesulfatlösung unter Umrühren ein. Der Niederschlag liefert gewaschen, abfiltriert und getrocknet ein Produkt, welches aus derben Stücken besteht und an den Bruchstellen der letzteren ein leuchtendes Rot erkennen läßt.

Der auf diese Art hergestellte Farblack läßt sich leicht mit Firnis oder Öl reiben und gibt Druckfarben von etwas gelbstichig roter Farbe (Zinnoberrot) und großer Brillanz. Diese Farben zeichnen sich durch eine sehr große Lichtbeständigkeit aus, welche jene des Krapplackes übertrifft, und ändern im Lichte den Farbenton nicht. Nach Angaben der Firma H. Schminke³) verliert Helioechtrot in Mischung mit Zink- oder Bleiweiß seinen Ton.

Helioechtrosa RL (Algolrosa), ein Farbstoff der Algolklasse, liefert durch Vermahlen mit dem Substrat gut verdruckbare, klare, blaustichig rote Farben, welche sehr echte Drucke geben und den

<sup>1)</sup> Als Litholechtscharlach R von den Bad. A. S. F., als Sitaraechtrot RL von Weiler t. M., als Pigmentechtrot HL von M. L. & Br. und als Graphitolechtscharlach GA, ERR von "Griesheim Elektron" erzeugt (Schultz, "Farbstofftabellen" 1912, S. 32); die Base wird als Pigmentechtrotbase HL von M. L. & Br. und als *m*-Nitro-*p*-Toluidin von Griesheim in den Handel gebracht (Staeble, a. a. O.).

<sup>2)</sup> Als Druckfarbe unter verschiedenen Namen, z.B. Verbenalack L (Kast & Ehinger, Stuttgart), Gloriarot 295 f. St. (A. H. Ott, Wien), Solidrot (Gleitsmann in Dresden), Dauerrot L 3438 (F. & K. Hessel, A.-G., Nerchau) im Handel.

<sup>3)</sup> Maltechn. Mitteil., 9. Lieferung, abgedruckt in den "Techn. Mitteil. f. Malerei", 1911, Bd. XXVII, S. 191.

Vorteil haben, daß die Nuance des Farbtones selbst bei sehr zarten Tönen durch das Licht keine Änderung erfährt.

Brillantheliopurpurin. Einen Ersatz für die unechten, wenig beständigen Eosinfarblacke bietet das Brillantheliopurpurin B (By). Dieser Azofarbstoff (p-Chlordiazobenzol-1:8:4:6-Benzoylamidonaphtholdisulfosäure) gibt mit 4 Teilen Bariumchlorid pro 10 Teile Farbstoff auf Tonerdehydratpaste niedergeschlagen einen feurigen blaustichig roten Farblack, der zwar nicht von besonderer Lichtechtheit, aber doch lichtechter als die Eosinlacke ist, sich gut verdrucken läßt und daher für manche Zwecke gut geeignet sein dürfte.

Zum gleichen Zwecke geeignet sind auch die Heliopurpurinmarken 3 BL, 5 BL, 7 BL, 10 BL, saure Azofarbstoffe, von denen der letztgenannte auch ziemlich lichtechte Farblacke liefert.

Die Firma Dahl brachte vier Marken (R, B, 3 B und G) eines roten bezw. gelbroten Pigmentes, "Lacitinrot", in den Handel. Es sind dies Farblacke, welche durch Bildung von Farblack und Substrat in einer Operation dargestellt werden 1). Die Echtheitseigenschaften dieser Farblacke entsprechen jenen aus Litholrot R, nur 3 B ist lichtechter. Lacitinrot G ist rein orangefarbig.

An dieser Stelle wäre auch das "Lackrot Ciba B" der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zu erwähnen, das sehr lichtechte Pigmentfarben liefert, welche, wie die meisten Cibafarbstoffe als Druckfarbe verwendet, die Eigenschaft haben, sowohl in den satten als auch in den zarten Halbtönen gleichmäßig vom Lichte angegriffen zu werden und die Nuance nur wenig zu ändern.

### Orangerote Farben.

Für die Fällung der sauren orangeroten Farbstoffe finden jene Methoden Verwendung, welche bei der Herstellung der roten sauren Farbstoffe beschrieben wurden. Sehr häufig wird zur Herstellung von Farblacken für graphische Zwecke Orange II benutzt. Dasselbe ist ein Azofarbstoff, und zwar das Natriumsalz des Sulfanilsäureazo- $\beta$ -Naphthols (siehe S. 129); es bildet ein gelbrotes, in Wasser und Alkohol leichtlösliches Pulver, welches von Chlorbarium quantitativ gefällt wird. Die Fällung wird bei 60 bis 70 °C vorgenommen und erfolgt unter Bildung von Bariumsulfat auf Tonerdehydrat, oder gleichzeitig mit der Fällung dieses letzteren Substrates.

<sup>1)</sup> Siehe Dr. R. Staeble, "Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie", Berlin 1910, S. 109 ff.

Für graphische Zwecke wird ferner Brillantorange G und R mit Vorliebe verwendet. Dasselbe ist ein Azofarbstoff (Anilin- bezw. Xylidinazo-2,6-Naphtholsulfosäure, Natriumsalz) von feurig gelbroter Farbe, welcher sich in Wasser mit orangeroter Farbe löst und mit Chlorbarium leicht und vollkommen gefällt werden kann.

Permanentorange R i. T. der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation (Agfa) ist ein saurer Azofarbstoff, welcher zur Herstellung von Farblacken in derselben Weise, wie dies bei Permanentrot angegeben wurde, verarbeitet wird. Er liefert dabei gut verdruckbare, wenn auch nicht besonders lichtechte Farblacke, welche spritecht und ölunlöslich sind.

Pigmentorange, Echtorange. Desgleichen wird Pigment-orange R (p-Nitro-o-Toluidin- $\beta$ -Naphtholkombination) und Echtorange O der Firma vorm. Meister Lucius & Brüning zur Herstellung orangegelber Farblacke für graphische Zwecke benutzt. Echtorange O ist ein Azofarbstoff aus diazotierter o-Nitranilin-p-Sulfosäure und  $\beta$ -Naphthol (D. R. P. Nr. 129539). Es stellt ein gelbrotes wasserlösliches Pulver dar und liefert mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat gefällt sehr feurige gelbrote Lacke von guter Verdruckbarkeit und ziemlich guter Lichtechtheit. Der Farblack hat die Eigenschaft, daß die mit seiner Hilfe hergestellten Druckfarben unter dem Einflusse langer Belichtungszeiten und direkten Sonnenlichtes ohne Änderung der Farbennuance bleichen. Die Fällung der genannten Farbstoffe mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat und Bariumsulfat wird meistens bei höherer Temperatur (bis 70 °C) vorgenommen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt außer den sauren, durch Chlorbarium fällbaren Farbstoffen Orange und Primazinorange G, noch das unlösliche Tuskalinorange, das Litholechtorange und Indanthrengoldorange als für die Herstellung von Druckfarben geeignete Farbstoffe in den Handel. "Orange" gibt unter diesen Farbstoffen die am wenigsten lichtechten Farblacke.

**Primazinorange** G ist ein saurer Azofarbstoff und bildet ein bräunliches in Wasser leicht lösliches Pulver. Die durch Fällung mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat erhaltenen Farblacke besitzen gute Lichtechtheit und sind auch sprit- und wasserecht.

**Tuskalinorange** GN gehört der Nitranilinrotgruppe an und ist ein Pigmentfarbstoff. Es bildet eine gelbrote Paste. Die daraus in der bei Pigmentfarbstoffen üblichen Weise hergestellten Farben für

Druckzwecke sind gut licht- und wasserecht, aber mäßig spritund ölecht <sup>1</sup>).

Litholechtorange. Im Anschluß an obigen Farbstoff wäre noch das Litholechtorange R zu erwähnen, gleichfalls ein Pigment-azofarbstoff der Nitranilingruppe, welches sehr lichtechte, desgleichen für graphische Zwecke bezüglich Wasser-, Sprit- und Ölechtheit brauchbare Lacke liefert.

Indanthrengoldorange, ein Pigmentfarbstoff (Pyranthren)<sup>2</sup>), liefert mit Substraten vermahlen sehr schöne goldgelbe, zwar licht-, aber nicht ölechte Farben.

#### Gelbe Farben.

Von älteren, seit längerer Zeit für die Herstellung von gelben Farblacken für Druckzwecke verwendeten sauren Farbstoffen sind zu erwähnen: Chinolingelb, Tartrazin, Naphtholgelb S, Metanilgelb, ferner Mikadogelb (Mühlheim) und diverse Azogelbmarken<sup>3</sup>).

Chinolingelb (Chinolinfarbstoff) und Azogelb lassen sich mit Chlorbarium leicht und vollständig fällen; ungleich schwieriger ist die Fällung von Naphtholgelb S (Nitrofarbstoff). Dieser Farbstoff benötigt, wenn intensivere Nuancen erzielt werden sollen, ein längeres Digerieren eventuell Nachfällen mit Chlorbarium oder frisch gefälltem Tonerdehydrat.

Zur Fällung von Naphtholgelb S (2, 4, 7 Dinitronaphtholsulfosäure) empfiehlt die Firma vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. folgende Vorschrift: Tonerdesulfat (18 %) 1:10 gelöst, 30 kg, Soda, 1:10 gelöst, 12 kg, bei 50 % C, fällen, die Fällung dreimal abwässern, dann 4 kg Farbstoff, 1:50 gelöst, 8 kg Chlorbarium, 1:10 gelöst, und 1,6 kg Tonerdesulfat, 1:10 gelöst, bei 40 % C zusetzen, die Fällung zweimal abwässern.

Naphtholgelb S und Azogelb dienen zur Herstellung von unter der Bezeichnung "Indischgelb" im Handel vorfindlichen Druckfarben, welche, obwohl sie mit dem echten Indischgelb (siehe S. 115) nichts gemein haben, den allergrößten Teil der unter dieser Bezeichnung käuflichen Druckfarben ausmachen. Auch

<sup>1)</sup> Das Tuskalinorange G (m-Nitro-o-anisidin  $\rightarrow \beta$ -Naphthol), ein Pigmentfarbstoff derselben Firma, ist nach Schultz ("Farbstofftabellen", 1911, S. 39) mit dem Azoorange NA von M. L. & Br. identisch.

<sup>2)</sup> Staeble, a. a. O., S. 77.

<sup>3)</sup> Zur Herstellung der als "gelber Lack" im Handel erhältlichen Druckfarben werden häufig Chinolingelb, Naphtholgelb und Tartrazin verwendet.

Diaminechtgelb A und AR (Stilbenfarbstoffe) finden zur Herstellung gelber Farblacke Verwendung.

Unter den gelben Spezialfarbstoffen finden wir einige, welche sehr lichtechte, gut verdruckbare Farben liefern. Wenn manche dieser Farben trotzdem in den graphischen Druckverfahren als selbständige Farben keine besondere Rolle spielen (höchstens als lasierende Farben), se liegt dies in dem Umstand, daß wir vorzüglich druckende und deckende gelbe Mineralfarben, wie Chromgelb, Kadmiumgelb usw., besitzen. Dagegen werden diese Farben zur Herstellung grüner Mischlacke häufig herangezogen.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchsta. M. erzeugen eine Anzahl von gelben Farbstoffen, welche gut lichtbeständige und verdruckbare Lacke liefern, wie Pigmentchromgelb L, Pigmentechtgelb G und R, Flavazin 3 GL, Normalgelb 3 GL und 5 GL, Hansagelb 5 G, G und R.

Pigmentchromgelb L (Azofarbstoff aus o-Toluidin und Phenylmethylpyrazolon) ist ein in Wasser wenig löslicher Farbstoff; er wird behufs Herstellung von Körperfarben mit Wasser angerührt; mit dem gleichfalls mit Wasser angerührten Substrat innig vermischt, eventuell wird ein kleines Quantum Tonerdesulfat und Bariumchlorid zugesetzt, um ein besseres Haften am Substrat zu bewirken. Der so erhaltene Farblack ist feurig, gut lichtecht, sublimiert aber etwas in das Papier, welche unangenehme Eigenschaft noch mehr dem Pigmentchlorin GG (D. R. P. Nr. 158543) bezw. den aus demselben hergestellten Druckfarben eigentümlich ist.

**Pigmentechtgelb** G und R. Die Marke G (D. R. P. Nr. 150125) ist ein Pyrazolonazofarbstoff aus diazotierter p-Sulfoanthranilsäure und Phenylmethylpyrazolon. Der Farbstoff wird zum Zweck der Farblackherstellung, in Wasser gelöst, mit Bariumchloridlösung auf Tonerdehydratpaste niedergeschlagen. Dem feurig-gelben Farblack kommt eine sehr große Lichtbeständigkeit zu. Pigmentechtgelb R¹) (D. R. P. Nr. 152862) ist 2-Toluidin-5-Sulfosäure diazotiert und mit Phenylmethylpyrazolon gekuppelt. Der Farblack besitzt eine mehr rotstichige Farbe als der vorhergehende und ist von etwas geringerer Lichtbeständigkeit.

ı) Nach Schultz, Tabellen (1912), S. 14, identisch mit Guinea-Echtgelb R (Agfa).

feurigen grünen Farblackes mit Hansagrünlack vermengt verwendet werden (siehe S. 168). Alle drei Marken sind sehr beliebt und werden auch wegen ihrer deckenden Eigenschaften als Ersatz für Chromgelb empfohlen. Die Verdruckbarkeit ist eine sehr befriedigende.

Flavazin 3 GL gibt mit Bariumchlorid auf Tonerdehydrat gefällt reingelbe Farblacke. Der Zinnlack, erhalten durch Fällung von Farbstoff (100) auf Tonerdehydrat zehnprozentig (3000) mit Zinnsalz (100) und Natriumaluminat (100), in der nötigen Menge Wasser gelöst, zeigt ein etwas braunstichiges Gelb, während die Chlorbariumfällung rein goldgelb ist.

Normalgelb 3 GL und 5 GL. Die unter dem Namen Normalgelb von Meister Lucius & Brüning hergestellten und in den Handel gebrachten Farbstoffe 1) sind Azofarbstoffe aus Xylidinsulfosäuren und Pyrazolonverbindungen, welche sich sehr gut zur Herstellung rein gelber Farblacke von guter Lichtechtheit verwenden lassen 2). Dieselben zeigen eine goldgelbe bis grünstichige Farbe und sind ziemlich transparent, 5 GL liefert grünstichigere Lacke.

Zur Fällung empfiehlt die genannte Firma 4 kg Farbstoff 1:50 zu lösen, diese Lösung zu der aus 30 kg Tonerdesulfat mit 15 kg Soda gefällten und zweimal ausgewaschenen Tonerdehydratpasta zu setzen, dann 10 kg Chlorbariumlösung (1:10 gelöst) und zuletzt 2 kg Tonerdesulfatlösung (1:10) bei 40 °C zuzusetzen, und den gefällten Lack zweimal abzuwässern.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt einige gelbe Farbstoffe dieser Gruppe, welche Lacke von guter Lichtechtheit liefern, in den Handel; es sind dies die Farbstoffe:

Radialgelb, 3 G und G. Dieselben sind saure Azofarbstoffe der Pyrazolonreihe und werden zur Herstellung von gelben Farblacken für Steindruck mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat gefällt, die so hergestellten Farblacke sind ziemlich transparent, die Lichtechtheit ist mäßig, dagegen sind die Lacke gut öl- und spritecht, und leidlich wasserecht<sup>3</sup>).

Siriusgelb G i.T. bildet eine gelbe grünstichige Paste. Es ist nach dem englischen Patent 18616 (?) ein Naphtanthrachinon4) und gibt durch Mischen mit geeigneten Substraten gut deckende rein grünstichige Lacke von mäßiger Lichtechtheit, welche wasserechte, aber nicht lackierbare Drucke liefern.

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 175290 und 176954.

<sup>2)</sup> Z. B. Gelblack Nr. 8195 von Gleitsmann.

<sup>3)</sup> R. Staeble a. a. O., S. 118.

<sup>4)</sup> Ebenda S. 120.

Litholechtgelb. Von den drei Litholechtgelbmarken sind G und R Pigmentazofarbstoffe; GG ist wahrscheinlich ein Formaldehydkondensationsprodukt (D. R. P. Nr. 212594 und 220630) und lichtechter. Litholechtgelb G, R i. T. und GG werden behufs Herstellung von Pigmentfarben mit 40 Gewichtsteilen vierprozentiger Tonerdehydratpaste verrieben, getrocknet und gemählen. Die Lacke decken gut, sind wasserecht und genügend spritecht. Die Marke GG sublimiert, ist von geringer Hitzebeständigkeit und für Blechdruck nicht geeignet 1). — Alle drei Marken werden als Chromgelbersatz verwendet.

**Stilbengelb** G und 3 G<sup>2</sup>), zwei substantive Farbstoffe der Stilbenreihe, liefern mit Chlorbarium, auf ein passendes Substrat gefällt, rotgelbe Farblacke von guter Licht-, Sprit- und Ölechtheit, welche auch wasserecht sind.

Flavanthren und Indanthrengelb. Das Flavanthren, ein aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon kondensierter Küpenfarbstoff, sowie dessen Substitutionsprodukte, die Indanthrengelbmarken G und R der Badischen Anilin- und Sodafabrik sind vorzüglich lichtechte, sowie säure-, sprit- und alkaliechte Pigmentfarben von rötlich-gelber Nuance, welche geeignet erscheinen, die Chromgelbe zu ersetzen, sofern nicht besonders hohe Deckkraft verlangt wird; leider stehen diese Farbstoffe im Preise zurzeit noch sehr hoch. Alle Flavanthrenfarben geben bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge tiefblaue Lösungen, welche an der Luft rasch wieder gelb werden; diese Reaktion eignet sich sogar zum Nachweis dieser Farben bei Drucken.

Die Firma Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld erzeugt einige für die Zwecke der Druckfarbenfabrikation bestimmte gelbe Farbstoffe von sehr guter Lichtbeständigkeit und Verdruckbarkeit der Farblacke, und zwar:

Echtlichtgelb 2 G und 3 G, saure Azofarbstoffe, welche mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat (Paste zehnprozentig) gefällt, lichtund spritechte Farblacke liefern; von denselben eignet sich die Marke 3 G für Zwecke des Dreifarbendruckes<sup>3</sup>), sowie zur Herstellung von lichtechten grünen Mischfarben, doch ist sowohl dieser, als auch

<sup>1)</sup> R. Staeble, a. a. O., S. 119.

<sup>2)</sup> Identisch mit Diaminechtgelb (Cass.) bezw. Mikadogelb G (Leonh.), Schultz, Tabellen 1911.

<sup>3)</sup> Wird von der Firma A. H. Ott in Wien als Echtgelblack 327 f. St. in den Handel gebracht.

der aus 2 G hergestellte Farblack wegen seiner geringen Wasserechtheit zwar für Buchdruckfarben, nicht aber für Stein- und Lichtdruckfarben verwendbar.

Heliochromgelb GL ist ein wasserunlöslicher Azofarbstoff, der mit dem betreffenden Substrat vermahlen, sehr lichtechte Farben gibt, welche für alle graphischen Druckzwecke verwendbar sind.

Helioechtgelb 6 GL <sup>1</sup>), GL und RL sind Farbstoffe der Algolklasse. Helioechtgelb 6 GL bildet eine gelbe Paste oder Stücke und gibt, mit dem Substrat vermahlen, feurige grünstichig-gelbe Farben von vorzüglicher Lichtechtheit und guter Verdruckbarkeit, welche öl- und spritecht sind, nicht ins Wasser gehen und eine gute Hitzebeständigkeit zeigen. Helioechtgelb GL und RL sind weniger lichtecht, aber die Lichtbeständigkeit ist immerhin eine sehr gute.

Alle drei Farbstoffe, insbesondere die Marke 6 GL, lassen sich mit alkalischen Reduktionsmitteln verküpen (Staeble a. a. O.).

Papiergelb GG extra liefert ebenso wie Direktgelb (Stilbenfarbstoff) bei der Fällung mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat ziemlich lichtechte lackierfähige Druckfarben, welche auch genügende Wasserechtheit besitzen, um als Steindruckfarben verwendet zu werden. Dasselbe gilt vom Sulfongelb R, einem sauren Azofarbstoff. Die Lichtechtheit dieser Farben entspricht jener der Naphtholgelblacke. Die Farblacke sind grünstichig-gelb bis rötlich-gelb.

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin bringt zwei Pigmentfarbstoffe, "Permanentgelb R in Teig" und "extra in Stücken", ferner "Permanentgelb 4 R in Teig" und "extra in Stücken" in den Handel. Diese Farbstoffe geben mit den üblichen Substraten bei gewöhnlicher Temperatur verrührt oder vermahlen gut lichtechte für Buch- und Steindruckzwecke verwendbare Pigmente, von denen das erstere ein reines, das letztere ein rötliches Gelb zeigt.

Das von der Baseler chemischen Fabrik hergestellte Pyrazingelb (Marke GG und GG konzentriert) ist ein saurer Farbstoff der Pyrazolonreihe (D. R. P. Nr. 198708 [?]), welches ziemlich transparente Farblacke von grünstichiger Nuance liefert; dieselben sind gut lichtecht, völlig sprit- und ölecht, sowie wasserecht.

<sup>1)</sup> Succinylderivat des Amidoanthrachinon, "Chem.-Ztg." 1910, S. 248.

#### Grüne Farben.

Von den älteren sauren Farbstoffen kommen für unsere Zwecke Säuregrün und Naphtholgrün in Betracht. Die Säuregrünsorten, welche zur Herstellung von grünen Farblacken verwendet werden, sind z. B. Säuregrün S, NCL und D (Meister Lucius & Brüning) das verwandte Guineagrün (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation), Lichtgrün 1) u. a. Es sind Triphenylmethanfarbstoffe, und zwar mono oder trisulfosaure Salze von Diäthyl- bezw. Dimethyl-dibenzyldiamidotriphenylearbinol (siehe S. 133), während das Naphtholgrün (siehe S. 133) ein Eisennatriumsalz der Nitroso-β-Naphtholmonosulfosäure darstellt.

Sowohl das Säuregrün, als auch das Naphtholgrün fallen mit Bariumchloridlösung nur unvollständig. Am besten gelingt die Fällung des Säuregrüns nach Zerr und Rübenkamp mittels des Tonerde-Sodaverfahrens, wobei das Tonerdesulfat mit der Farbstofflösung gemischt wird, dann durch Zusatz von Chlorbarium das erstere umgesetzt, und sodann das Chloraluminium durch Sodazusatz in Tonerdehydrat überführt wird. Die auf diese Art erhaltenen Säuregrünlacke, welche im Handel den Namen Viridingrün führen, müssen gut gewaschen werden, wenngleich sie nicht wasserecht sind, da sie sonst hart austrocknen.

Auch spielt die Fällungstemperatur und die Konzentration der Lösungen eine Rolle; die Resultate fallen um so günstiger aus, je verdünnter die Lösungen und je niedriger die Fällungstemperaturen sind.

Die Fällung von Naphtholgrün mit Tonerdesulfat, Chlorbarium und Soda, bietet noch größere Schwierigkeiten, weshalb nach den Fällungsvorschriften der Firma W. Cassella das von dieser Firma für den genannten Zweck empfohlene Naphtholgrün B²) als Bleilack niedergeschlagen wird. Zu dem Zwecke werden z. B. 5 kg Farbstoff in der nötigen Menge Wasser gelöst, mit einer wässerigen Bleizuckerlösung, welche 40 kg Bleizucker enthält, versetzt und so lange Natronlauge zugegeben, bis Fällung eintritt. Man erhält einen dunkelgrünen Lack, welcher Farben von guter Druckfähigkeit und großer Lichtechtheit liefert. Auch frisch gelöschter Kalk kann zur Fällung von Naphtholgrün verwendet werden). Die Viridinlacke bezw. Fällungen von Säuregrün auf Bariumsulfat besitzen nur eine geringe Lichtbeständigkeit und sind deshalb für Plakate, von welchen eine

<sup>1)</sup> Druckfarbe Viktoriagrün 8314 von Gleitsmann.

<sup>2)</sup> Grün BLX (Badische Anilin- und Sodafabrik).

längere Haltbarkeit im Lichte verlangt wird, nicht geeignet, während obiger Naphtholgrünlack hierzu gut geeignet erscheint.

Ein lichtechtes Grün von guter Verdruckbarkeit liefert das von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. erzeugte und in den Handel gebrachte Hansagrün G (vergl. D. R. P. Nr. 224442). Dieser wasserlösliche Farbstoff gibt mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat gefällt und mit Hansagelb G (Teigfarbe) verrührt ein ziemlich feuriges Grün, welches sich gut verdruckt und geeignet erscheint, die so wenig lichtechten Viridingrüne zu ersetzen.

Die Firma Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning gibt zur Herstellung eines solchen für Druckzwecke sehr geeigneten Farblackes folgende Vorschrift: 10 kg Tonerdesulfat (18%), gelöst in 100 Liter Wasser, wird mit 5 kg kalzinierter Soda, gelöst in 50 Liter Wasser, kaltgefällt und viermal abgewässert. Zur Tonerdehydratpaste werden 6 kg Hansagrün G, gelöst in 300 Liter Wasser, und 5 kg Hansagelb G Teig, kalt angeteigt mit 50 Liter Wasser, zugesetzt und mit 7 kg kristallisiertem Chlorbarium, gelöst in 70 Liter Wasser, gefällt.

Alizaringrüne. Unter dem Namen Alizaringrün kommen außer dem Alizaringrün S in Teig, dem Coeruleïn (siehe S. 135 u. 180) und Coeruleïn S (Badische Anilin- und Sodafabrik) in neuerer Zeit einige Farbstoffe, welche zur Herstellung lichtechter Farblacke für unsere Zwecke dienen, in den Handel.

Hierher gehört das Alizarincyaningrün 3 G. Die früher in den Handel gebrachten Alizarincyaningrüne waren sulfurierte Kondensationsprodukte aus 1,4-Dihalogenanthrachinonen und aromatischen Monaminen. Die Marke 3 G dürfte von ähnlicher Zusammensetzung sein (Staeble, a. a. O.).

Alizaringrün G (Badische Anilin- und Sodafabrik) ist ein saures, wasserlösliches Anthrachinonderivat; es bildet ein moosgrünes, ziemlich leicht lösliches Pulver und gibt, mit Chlorbarium auf ein geeignetes Substrat gefällt, nicht besonders lebhafte, aber sehr lichtechte, gut verdruckbare Farblacke, welche zur Herstellung von Druckfarben zuweilen Verwendung finden.

Alizarindirektgrün G (Meister Lucius & Brüning) ist ein Anthrachinonderivat 1) und liefert, auf Tonerdehydrat mit Chlorbarium gefällt, einen sehr gut licht-, wasser- und spritechten, aber etwas stumpfen Farblack, der für Druckzwecke gut geeignet ist.

Anthrachinongrün G und N gibt, mit Chlorbarium auf Tonerdehydratpaste gefällt, ziemlich lebhafte, blaugrüne Farblacke von guter Lichtechtheit und Verdruckbarkeit.

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 172464 oder 191731.

#### Blaue Farben.

Unter diesen Farben finden sich zahlreiche Nuancen, und es kommen daher Mischlacke selten vor (Zerr und Rübenkamp, a.a.O.). Die Tonskala vom hellsten Blau bis zum dunkelsten umfaßt eine große Anzahl von Farbstoffen, zu denen Patentblau, Baumwollblau, Wasserblau, Xylenblau, Lichtblau, Baumwollblau, Opalblau, Chinablau, Reinblau, Marineblau, Wollblau und Helioechtblau (Bayer) gehören. Die meisten der für die Herstellung von blauen Farblacken verwendeten sauren Farbstoffe gehören den Gruppen des Patentblau<sup>1</sup>), ferner des Alkaliblau<sup>2</sup>) und Wasserblau<sup>3</sup>) an, welche Farbstoffe Triphenylmethanfarbstoffe darstellen.

Patentblau gibt nach folgender Fällungsvorschrift sehr schöne, grünstichige Farblacke: 40 kg Alaun in 800 Liter Wasser werden mit 10 kg Soda in 100 Liter Wasser gelöst, gefällt, 15 kg Farbstoff, in 500 Liter Wasser gelöst, zugesetzt und bei 30 bis 40 °C mit 50 kg Chlorbarium, in 500 Liter Wasser gelöst, gefällt.

Für Alkaliblau und ähnliche hierher gehörige Farbstoffe (siehe oben) eignet sich folgende Vorschrift zur Lackbildung:

20 kg Tonerdesulfat in 200 Liter Wasser werden mit 10 kg Soda, in 100 Liter Wasser gelöst, gefällt, 10 kg Farbstoff, in 500 Liter Wasser gelöst, bei 30 bis 40 °C zugesetzt und mit 40 kg Chlorbarium, in 500 Liter Wasser gelöst, gefällt.

Die Farblacke, welche aus den genannten Farbstoffen erhalten werden, sind sehr brillant; die Lichtechtheit der damit hergestellten Druckfarben ist zwar keine hervorragende, aber doch für viele Zwecke genügend. Sie wurde bei verschiedenen, in die Gruppe des Alkaliblau gehörigen Farbstoffen zwischen 117 bis 230 (Alizarinrot = 1000 angenommen) gefunden. Wasserblau FB (der Badischen Anilin- und Sodafabrik) ergab, mit Zinnsalz gefällt, ein rotstichiges Blau, dessen Lichtechtheit = 230 gefunden wurde. Nach der obigen Vorschrift gefällt, wurde ein weit weniger lichtechtes Produkt (L = 117) erhalten (Valenta)<sup>4</sup>).

Die Höchster Farbwerke bringen ein sehr schönes Bronzeblau R in Stücken für Buch- und Steindruckfarben in den Handel, welches ebenso wie das von derselben Firma gelieferte Bronzebraun R, einfach mit Firnis gerieben, Bronzeeffekte ergibt.

<sup>1)</sup> Azurblaulack L 3805 von Hessel, A.-G., Nerchau.

<sup>2)</sup> Chrysophanblau OO (Kast & Ehinger).

<sup>3)</sup> Blauer Lack; Blaulack 5056 von Gleitsmann.

<sup>4)</sup> Eder und Valenta, "Beiträge z. Photochemie u. Spektralanalyse" 1904, V, S. 11.

Helioechtblau BL und SL sind saure Alizarinfarbstoffe (Diamidodibenzoanthrachinonsulfosäuren) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld von sehr wertvollen Eigenschaften für die Farblackfabrikation. Die Farbstoffe geben, mit Chlorbarium gefällt und auf pastöses Tonerdehydrat niedergeschlagen<sup>1</sup>), Farblacke von guten Eigenschaften. Die Farbe dieser Lacke ist ein mehr oder weniger schwach grünstichiges Blau von großer Brillanz. Sie lassen sich mit Firnis gut verreiben und geben Druckfarben von großer Lichtechtheit, welche sich gut verdrucken lassen.

Das Helioechtblau BL, konzentriert, ist ein dunkelgrünes Pulver, welches sich leicht in Wasser löst; die auf Tonerdehydrat gefällten Lacke sind grünstichigblau. Sie besitzen eine besonders gute Lichtechtheit; dieselbe übertrifft jene von Alizarinrot. Die Farblacke dürften sich für die Zwecke des Druckes von Wertzeichen gut eignen.

Das Helioechtblau SL ist ein bläulichdunkelgraues Pulver, in Wasser mit violettblauer Farbe löslich. Die Farblacke zeigen eine etwas rötlichere Nuance, von jener der Marke BL wenig abweichend.

Für beide Farbstoffe ist die leichte Verküpbarkeit durch alkalische Reduktion charakteristisch. Zinkstaub und Natronlauge lösen beide schon in der Kälte zu rotgelben Küpen. Hydrosulfitlösungen reduzieren die Marke SL schon kalt (olivgelb), BL beim Kochen orangegelb.

Alizarindirektblau. Desgleichen sind die von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. in den Handel gebrachten Farbstoffe Alizarindirektblau EB und B saure Anthrachinonderivate, und zwar ist der erstere ein Diaminodioxyanthrachinonsulfosäure-Alkylderivat<sup>2</sup>), der letztere ein sulfiertes Kondensationsprodukt aus Bromaminoanthrachinonsulfosäure und einem aromatischen Amine<sup>3</sup>). Die Barytlacke sind sehr lichtecht. Die Farbe des ersteren Farblackes ist kobaltblau, jene des letzteren ähnelt dem Methylenblaulack. Die Fabrik gibt folgende Fällungsvorschriften:

Tonerdesulfat, 1:10 gelöst 3 kg,	зkg,
Soda, kalziniert, 1:10 gelöst 1,5 kg,	1,5 kg,
(Kalt fällen, viermal abwässern)	
Alizarindirektblau B, 1:100 gelöst 1,5 "	_
Alizarindirektblau EB, 1:100 gelöst —	1,5 "
Chlorbarium	1,15 kg.

<sup>1) 100</sup> Teile Tonerdehydratpaste (10 prozentig), 3 Teile Helioechtblau, 50 Teile Chlorbariumlösung (1:10).

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 125576.

<sup>3)</sup> D. R. P. Nr. 183395.

Indanthrenblau. Das Indanthren (Dianthrachinondihydroazin) bildet ein dunkelblaues, wasserunlösliches Pulver, welches in konzentrierter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe löslich ist. Der Farbstoff liefert, mit Substraten innig verrieben, ein Blau, das, als Druckfarbe verwendet, außerordentlich lichtechte Drucke von großer Beständigkeit, aber stumpfer Farbe gibt. Es existieren Patente, welche die Herstellung von Pigmentfarben aus Indanthren und ähnlichen Küpenfarbstoffen zum Gegenstande haben. So erreicht man diesen Zweck nach dem D. R. P. Nr. 210223 durch Kombination einer für die vollständige Verküpung nicht ausreichen Menge alkalischen Reduktionsmittels (Traubenzucker in alkalischer Lösung) mit der Wirkung der Gebläseluft. Nach dem D.R.P. Nr. 222 191 der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden Küpenfarbstoffe der Indanthren-, Indigo-, Thioindigoreihe als frische Preßkuchen mit einer Lösung von Sulfitzelluloselauge behandelt, bis der gewünschte Grad feiner Verteilung erreicht ist (Staeble, a. a. O.). Von der genannten Fabrik wird ein Präparat "Indanthrenblau RZ in Teig" hergestellt. Außerdem werden andere Substitutionsprodukte des Indanthrens: Indanthrenblau 2GSZ, GC und GCD usw. in den Handel gebracht.

Auch das Algolblau CF (Bayer) ist ein Indanthrenderivat. Dieser Farbstoff bildet eine indigoblaue Paste und gibt, mit den geeigneten Substraten gemischt, ein rotstichiges Blau von sehr guter Licht-, Säure-, Wasser- und Spritechtheit, das sich gut verdrucken läßt.

Der Farbstoff gibt, mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge behandelt, in der Wärme sofortige Reduktion (rötliche Küpe). An der Luft tritt rasch wieder Oxydation ein und der Farbstoff fällt in blauen Flocken.

#### Violette Farben.

Lebhaft gefärbte violette Farblacke wurden bis jüngste Zeit eigentlich meistens aus basischen Farbstoffen, wie z.B. Methylviolett, Kristallviolett, Aethylviolett u. a., hergestellt (siehe S. 175). Diese Farben lassen bezüglich Lichtbeständigkeit ziemlich viel zu wünschen übrig¹) und können daher nur in jenen Fällen, in welchen auf Lichtechtheit wenig Wert gelegt wird, Verwendung finden. Zur Herstellung von Farblacken für graphische Zwecke werden die verschiedenen Säurevioletts und Echtsäurevioletts benutzt²), da dieselben

<sup>1)</sup> Siehe Eder und Valenta, "Beiträge z. Photochemie u. Spektralanalyse" 1904, V. Teil: E. Valenta, "Untersuchung von Druckfarben."

<sup>2)</sup> Z.B. Violettlack 9083 von Gleitsmann.

vor dem Methylviolett den Vorteil größerer Lichtbeständigkeit voraus haben, wenngleich sie eine geringere Brillanz aufweisen.

Diese Farbstoffe können, ebenso wie das Guineaviolett (Agfa) mit Chlorbarium gefällt werden.

Als Beispiel für eine derartige Fällung mag folgende Vorschrift dienen: Alaun 40 kg (in 800 Liter Wasser), Soda, kalziniert, 10 kg (in 100 Liter Wasser), Farbstoff 15 kg (in 500 Liter Wasser) auf 30 bis 40 °C erwärmen, Fällen mit Chlorbarium 50 kg (in 500 Liter Wasser gelöst).

Auch die rotstichigen Sorten von Alkaliblau (Wasserblau) gehören hierher.

Helioechtviolett. Von guter Lichtechtheit und lebhafter Färbung sind die aus Helioechtviolett der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld hergestellten Farblacke. Das Helioechtviolett AL ist ein wasserlösliches, saures Anthrachinonderivat; es bildet ein braunrotes Pulver, welches, gelöst und mit Chlorbarium auf Tonerdehydrat gefällt, Farbnuancen gibt, wie dieselben sonst durch Mischung von blauen Alizarinfarblacken mit Krapplack hergestellt werden. Licht-, Wasser- und Spritechtheit sind gut.

Die genannte Firma gibt folgende Vorschrift zur Herstellung von Farblacken für Stein- und Buchdruckfarben aus Helioechtviolett AL. In eine Lösung von 3 kg Helioechtviolett in heißem Wasser werden 100 kg Tonerdehydratpaste (zehnprozentig) eingerührt, 15 bis 20 Liter Chlorbariumlösung (1:10) zugesetzt und 5 Minuten gekocht, der Farblack wird gewaschen, abfiltriert und getrocknet.

Helioechtviolett AL läßt sich durch alkalische Reduktionsmittel leicht verküpen (bräunlichgelbe Lösung, wird an der Luft wieder violett).

Helioviolett RL (Bayer) ist ein saurer Azofarbstoff, dessen Bariumlack eine geringere Lichtechtheit aufweist, doch kann dieselbe durch Kupfersalze erhöht werden (R. Staeble<sup>1</sup>).

Alizarindirektviolett R (Meister Lucius & Brüning) ist ein Kondensationsprodukt aus p-Aminooxy- und Methoxyanthrachinonen mit Sulfo- bezw. Karbonsäuren primärer aromatischer Amine (D. R. P. Nr. 191731). Der Barium- und Zinnlack sind rotstichig blau und von großer Lichtechtheit. Die Lichtechtheit ist bei satten Drucken größer als jene von Alizarinrot (Valenta); die Farblacke sind gut sprit- und wasserecht.

Nach Vorschrift der Firma wird ein für graphische Zwecke sehr guter derartiger Farblack durch Fällen einer Lösung von 1,5 kg Alizarindirekt

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 122.

violett mit 1,5 kg Bariumchlorid auf Tonerdehydratpaste (aus 3 kg Tonerdesulfat und 1,5 kg Soda) erhalten.

Die von der "Gesellschaft für chemische Industrie" in Basel in den Handel gebrachten Cibaviolettmarken sind in Wasser unlösliche Farbpulver. Mit Wasser angeteigt und mit Tonerdesulfatlösung versetzt, geben dieselben nach dem Zusatz von Sodalösung eine innige Mischung von Tonerdehydrat und Farbstoff, welche, als Druckfarbe verwendet, zwar nicht besonders feurige, aber gut sprit, öl- und lichtechte Drucke liefert, denen die gute Eigenschaft, die Nuance im Lichte nicht zu ändern und sowohl als satte Drucke, wie auch als zarte Halbtöne gleichmäßig vom Lichte angegriffen zu werden, zukommt.

# Körperfarben, erhalten dureh Fällung von Farbstoffen der Eosingruppe mit Bleisalzen.

Das Eosin und die demselben verwandten Farbstoffe (siehe S. 134) zeichnen sich durch außerordentliche Brillanz der daraus hergestellten Farblacke aus, besitzen aber in den meisten Fällen nur eine geringe Lichtbeständigkeit.

Infolge der Eigenschaft, mit Bleisalzen sehr vollkommene Fällungen zu geben, lassen sich die Eosinfarbstoffe leicht und vollkommen auf geeignete Substrate niederschlagen und geben, auf diese Art behandelt, mehr oder weniger deckende, leicht verdruckbare Farben. In Form der sogen. Geraniumlacke werden diese Farben in den graphischen Gewerben sehr häufig benutzt. Zur Herstellung solcher Druckfarben finden die Farbstoffe Eosin, Erythrosin, Rose bengale und Phloxin Verwendung. Es sind dies Alkalisalze des Tetrabrom-, Tetrajod-, Tetrajoddichlor- und Tetrabrom-dichlorfluoresceïns.

Diese Farbstoffe lassen sich in beliebigen Verhältnissen mischen und gemeinsam fällen, so daß man auf diese Art imstande ist, eine große Anzahl von Nuancen hervorzubringen. Die mit Hilfe dieser Farbstoffe erzeugten Zinnoberimitationen (Zinnoberersatz, Vermillonettes) werden, wie bereits S. 77 gesagt wurde, durch Niederschlagen des betreffenden Farbstoffes auf Orangemennige (siehe diese) gewonnen; häufig wird, um das spezifische Gewicht der Farbe herabzudrücken, Tonerdehydrat zugesetzt.

Zur Herstellung von Geraniumlacken dienen in erster Linie als Substrate Tonerdehydrat, Blanc fixe und Bleisulfat, für ordinäre Ware auch Mennige und weißer Ton. Die Substrate werden mit der heißen Farbstofflösung vermischt und der Farbstoff mit Bleizuckerlösung unter fortwährendem Rühren ausgefällt. Nach Zerr und Rübenkamp werden auch Orange und Ponceaux (Azofarbstoffe) bei der Herstellung gewisser Geraniumlacke verwendet, besonders dann, wenn Ölfarben damit hergestellt werden sollen, denen eine gewisse Tiefe des Farbentones zukommt (siehe Mischlacke).

An Stelle der Salze der Brom- und Jodfluoresceine wird von verschiedenen Fabriken die Verwendung der betreffenden Fluoresceïne selbst empfohlen. Derartige Präparate kommen unter dem Namen "Eosinsäure L" neu (Badische Anilin- und Sodafabrik), Bromofluoresceïn A extra (Meister Lucius & Brüning) usw. in den Handel.

Sie werden in Soda gelöst und unter Zusatz von Schwefelsäure mit Bleizucker gefällt. Die so erhaltenen Farblacke zeichnen sich durch große Brillanz und Neigung zur Bildung von Bronzeglanz aus 1), sind aber leider fast ebensowenig lichtecht wie die anderen aus Eosinfarbstoffen gewonnenen Farblacke, weshalb ihre Verwendung zur Herstellung von Drucksachen, welche lichtbeständig sein sollen, ausgeschlossen erscheint.

# Körperfarben, durch Fällung von Teerfarbstoffen mit Tannin erhalten.

In die große Gruppe von Farbstoffen, welche durch Tannin fällbar sind, gehören vorwiegend basische Farbstoffe. Die Farbstoffe dieser Gruppe sind durchaus nicht alle zur Lackfabrikation geeignet. Unter denselben finden wir Triphenylmethanfarbstoffe, welche sich durch außerordentliche Brillanz der Farbe auszeichnen, aber leider eine sehr geringe Lichtbeständigkeit aufweisen, darunter die ersten Anilinfarbstoffe, welche Ursache des schlechten Rufes, den die Teerfarbstoffe im allgemeinen sogar heute noch, wenn auch mit Unrecht, in manchen Kreisen genießen, sind.

Von der großen Zahl basischer Farbstoffe finden in der Farblackfabrikation Verwendung: die verschiedenen Fuchsine und deren Abfallprodukte (Cerise, Neufuchsin, Marron, Grenadine usw.), ferner Brillantgrün, Äthylgrün, Malachit-

ı) Man benutzt diese Farblacke zur Herstellung roter bronzierender Druckfarben. Der "Bronzekarmin 115" von A. Wunder und das Bronzerot 6623 von Gleitsmann sind solche Farblacke.

grün, Auramine, Safranine, Rhodamine, Viktoriablau, Methylenblau, Äthyl- und Methylviolett<sup>1</sup>), Methylengrün, Capriblau, Kresylblau, Kresylechtviolett (Mühlheim), Chinagrün krist. konz., Pfaublau, Smaragdgrün krist., Türkisblau (Bayer) u. a.

Die basischen Farbstoffe werden gewöhnlich mit Tannin und Brechweinstein (oder Antimonsalz) bezw. Natriumazetat gefällt.

In der Farblackfabrikation sollten nur die besten Sorten von Tannin (Gerbsäure) zur Verwendung kommen. Seine Wirkung bei der Fabrikation von Farblacken aus basischen Teerfarbstoffen beruht auf dem Umstand, daß es mit den betreffenden Farbstoffen unlösliche Verbindungen bildet, welche in sehr feinen Teilchen abgeschieden werden und das Substrat einhüllen. Tannin allein, als Fällungsmittel angewandt, würde zu wenig feurigen Farblacken führen, wirklich brillante Fällungen werden nur bei Zusatz von Antimonsalzen erzielt. Bei Verwendung von indifferenten Substraten, wie solche für die Zwecke der Erzeugung von Farblacken gebräuchlich sind, wird die Fixation in manchen Fällen durch Zusatz von Natriumazetat, welches die Säure des Farbstoffes, die durch Gerbsäure freigemacht wurde, abstumpft, vollständig gemacht. Für graphische Zwecke verwendet man zur Fixierung der Farblacke als Substrat meist Brechweinstein, was den Vorteil hat, daß die Farblacke lackierfähigere Drucke liefern.

Was die Fällungsvorschriften für solche Farbstoffe anbelangt, so seien folgende Beispiele hier angeführt:

- 1. Man rührt entsprechende Mengen?) Substrat (für Druckfarblacke wird meistens Tonerdehydrat in Pastenform verwendet) mit gleichen Teilen kalten Wassers an und setzt bei 30°C eine Lösung von 10 kg Farbstoff in 500 Liter Wasser, 10 kg Tannin in 100 Liter Wasser und 5 kg Brechweinstein in 100 Liter Wasser gelöst unter fortwährendem Rühren zu³). Thioflavin (L. Cassella) wird mit Tannin und Soda auf das betreffende Substrat gefällt.
- 2. Zu entsprechenden Mengen des gut aufgeschlämmten Substrates wird eine Lösung von 5 kg Farbstoff in 500 Liter Wasser gesetzt und der Farbstoff mit einer aus 300 Liter Wasser, 7,5 kg Tannin und 7,5 kg Natriumazetat bestehenden Lösung gefällt.

<sup>1)</sup> Druckfarbe: Violetter Lack.

<sup>2) 10</sup> bis 20 fache Menge des Farbstoffes.

<sup>3)</sup> Vorschrift der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation für die Farbstoffe Auramin, Chrysoidine, Bismarckbraun, Brillantsaffranin C, Rubin in Kristallen, Laubgrün, Äthylgrün, Malachitgrün, Methylenblau, Methylviolett. — Kristallviolett 5B und Neumethylenblau N von L. Cassella lassen sich gleichfalls nach dieser Vorschrift mit Erfolg fällen.

Die meisten basischen Farbstoffe geben, wie erwähnt wurde, bei der Fällung zwar sehr feurige, aber wenig lichtechte Lacke. Eine Ausnahme machen z. B. die aus Kresylblau 2 BS und aus Kresylechtviolett (Mühlheim) oder aus Methylenblau durch Fällung mit Tannin und Brechweinstein auf Tonerdehydrat erhaltenen Farblacke, welche relativ lichtechte Druckfarben herzustellen gestatten. (Weniger gute Resultate bezüglich Lichtechtheit erzielt man durch Fällung auf Blanc fixe, und die am wenigsten befriedigenden, wenn man bei Fällung dieser Farbstoffe Kaolin als Substrat verwendet. Valenta<sup>1</sup>).)

Interessant ist auch das Verhalten einiger wenig lichtechter Farbstoffe, z.B. des Brillantgrüns, welches, mit Tannin gefällt, sehr wenig lichtechte Lacke liefert, dagegen direkt auf Grünerde (siehe S. 38) fixiert, ein Grün von guter Lichtechtheit gibt²), das hauptsächlich als Teigfarbe im Tapetendruck, ferner als Kalkfarbe Verwendung findet.

#### Farben aus Beizenfarbstoffen.

In diese Gruppe gehören die bereits S. 107 erwähnten Krappfarbstoffe, sowie viele andere Alizarinfarbstoffe, wie Alizarinforange, Alizarinbraun, Alizaringranat, Alizarinbordeaux, Alizaringelb, Alizarinblau und Säurealizarinblau, endlich noch das Coeruleïn und Galleïn (siehe S. 135).

Alizarinfarbstoffe. Der wichtigste unter den Alizarinfarbstoffen ist unbedingt das Alizarin (siehe S. 107 u. 136). Dasselbe wird von den verschiedenen Fabriken in zwei Sorten in den Handel gebracht, und zwar blaustichiges und gelbstichiges Alizarin. Die Handelsware bildet eine bräunlichgelbe Paste von etwa 20 % Trockengehalt.

Die Herstellung der Farblacke aus dem Alizarin erfolgt durch Lösen des Farbstoffes in Sodalösung und Fällung mittels Alaunlösung unter Zusatz gewisser, für die Nuancierung wichtiger Stoffe, wie Natriumphosphat, Türkischrotöl, Kalksalze und dergl., und Kochen mit denselben.

Wichtig ist es, daß mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet wird, und daß bei der Verarbeitung eisenhaltiges Material oder eiserne Gefäße vermieden werden.

<sup>1)</sup> Eder und Valenta, "Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse" 1904, V. Teil, S. 18 u. 20.

<sup>2)</sup> E. Valenta, Lichtechtheit von Teerfarblacken, "Chem.-Ztg." 1909, S. 1167.

Nach Zerr und Rübenkamp¹) verfährt man wie folgend. Man bereitet sich folgende Flüssigkeiten:

1.	Farbstoff (1:20)				350	Liter,
2.	Natriumphosphat $(1:20)$ .				750	11
3.	Soda, wasserfrei (1:20).				200	"
4.	Türkischrotöl, 50 prozentig	(1	: 10	) .	100	"
5.	Alaun (1:20)				250	"
6.	Kalkwasser (1:30)				25	

Zuerst werden Farbstoff und Sodalösung in einen mit Rührwerk versehenen Bottich gebracht und unter Rühren vermengt, wobei das Alizarin in Lösung geht, nach 10 Minuten wird die Phosphatlösung, hierauf Türkischrotöl zugefügt, und nachdem alles durch das Rührwerk gehörig vermengt ist, langsam und in dünnem Strahle die Alaunlösung zugegeben.

Nachdem die Reaktion beendigt ist und keine Kohlensäure mehr entweicht, wird die kalte Flüssigkeit 10 bis 12 Stunden gerührt, dann wird die Flüssigkeit langsam (das Kochen soll erst nach 3 bis 4 Stunden eintreten) zum Kochen erhitzt und dieses mehrere Stunden fortgesetzt, hierauf noch mehrere Stunden gerührt, der fertige Farblack gewaschen, filtriert und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Da man in der Türkischrotfärberei die Erfahrung gemacht hat, daß die reinsten, feurigsten Nuancen beim Dämpfen unter Druck erhalten werden, stellen manche Fabriken heute Alizarinlacke in der Weise her, daß sie den gefällten, filtrierten, ungewaschenen Lack im Autoklaven einem höheren Druck aussetzen und andererseits die Zeit des vorausgegangenen Kochens entsprechend verkürzen.

Man verfährt nach folgendem Verfahren: 10 kg Alizarinpaste von  $20\,^{\rm 0}/_{\rm 0}$  Gehalt werden mit 25 Liter Wasser angerührt, in eine Lösung von 1,8 kg Soda in 18 Liter Wasser eingetragen und die Mischung innerhalb einer Stunde auf 50 °C erwärmt, worauf 8,75 kg Natriumphosphat, in Wasser 1:10 gelöst, und 4 kg Türkischrotöl zugegeben werden. Andererseits bereitet man eine Lösung aus 5,3 kg Tonerdesulfat (eisenfrei) in 50 Liter Wasser, setzt eine Lösung von 2,5 kg Kalziumazetat in 25 Liter Wasser zu und gießt zu dieser Lösung die Alizarinlösung, worauf das Ganze in einem Autoklaven vorerst 1 Stunde ohne und hierauf 3 Stunden bei 4 bis 5 Atm. Druck

<sup>1) &</sup>quot;Handbuch der Farbenfabrikation", 2. Aufl., S. 726.

erhitzt wird, dann wird der Lack gut gewaschen, filtriert und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Analog dem Alizarin lassen sich auch die übrigen, hier namhaft gemachten Beizenfarbstoffe fällen, nur soll bei Alizarinorange, Alizarinblau und Alizaringrün der Farbstoff nicht mit der Sodalösung, sondern in der fünffachen Menge Wasser verteilt, mit der Tonerdesulfat- (bezw. Alaun-)lösung gemischt und diese dann mit der Soda-, Natriumphosphat- und Türkischrotöllösung gefällt werden.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchsta. M. bringen folgende Alizarinfarbstoffe für die Druckfarblackerzeugung in den Handel: Alizarin SDG in Teig (Flavopurpurin), Alizarin RX in Teig (Isopurpurin), Alizarin 1B extra in Teig ( $\alpha$ ,  $\beta$ -Dioxyanthrachinon), ferner Alizarinorange N ( $\beta$ -Nitroalizarin), Alizarindirektviolett R<sup>1</sup>), Säurealizarinblau 2B (Hexaanthrachinondisulfosäure <sup>2</sup>)), Alizarindirektblau EB <sup>3</sup>) und B<sup>4</sup>) und Alizarindirektgrün G<sup>5</sup>).

Zur Bereitung der betreffenden Farblacke gibt die Fabrik folgende Vorschriften:

ı. Tonerdesulfat, gelöst (ı:10) . . . . . . . . 5 kg, Soda, kalziniert, gelöst (ı:10) . . . . . . . . . 2,5 kg, heiß fällen,  $^1/_2$  Stunde kochen, über Nacht stehen lassen. Wasser abhebern.

Natriumphosphat, gelöst (1:10) . . . . . 0,4 kg, Chlorkalzium, 24  $^0$  Bé . . . . . . . . 3,16 kg, Alizarin SDG bezw. RX . . . . . . 5 kg, Türkischrotöl, 50  $^0$ 0, gelöst (1:10) . . . . 1,5 kg, I Stunde kochen, dreimal abwässern, abfiltrieren usw.

2. Tonerdesulfat, gelöst (1:10) . . . . . . 2 kg, Soda, kalziniert, gelöst (1:10) . . . . . . . . 1 " warm fällen, ½ Stunde kochen, über Nacht stehenlassen.

kalt fällen, dann 1 Stunde kochen, dann 2 Stunden im Autoklaven bei 2 Atm. Druck behandeln, abwässern, filtrieren usw.

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 191731.

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 172464.

<sup>3)</sup> D. R. P. Nr. 75491.

<sup>4)</sup> D. R. P. Nr. 125576.

<sup>5)</sup> D. R. P. Nr. 183395.

3. Tonerdesulfat, gelöst (1:10)	
4. Säurealizarinblau 2 B 2 kg, 1,20 kg,	
Tonerdesulfat, gelöst (1:10) 5 ,, 3 kg,	
Wasser 10 Liter, 10 Liter,	
kochend lösen,	
Wasser 10 Liter, —	
Natriumphosphat, gelöst (1:10) . 2 " —	
Natriumbikarbonat 2,8 " —	
bei 50 ° C fällen, zweimal auswaschen, bei 30 ° C fällen mit	
Soda, kalziniert, gelöst (1:10) . — 1,50 kg	
bei 30 ° C fällen, zweimal auswaschen.	

Bezüglich der Fällung von Alizarindirektblau und Alizarindirektgrün siehe S. 168 u. 170.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer in Elberfeld bringen zur Herstellung von Krapplacken die Alizarinrotmarken SX extra neu, RVT, 1B extra und IIABB in den Handel. Die Firma gibt folgende Vorschrift:

Zehnprozentige Tonerdepaste (etwa 7 kg) wird mit einer Lösung von 144 g Chlorkalzium (kalziniert) in  $^1/_2$  Liter Wasser, dann mit 84 g Ammoniumphosphat (neutral) in  $^1/_2$  Liter Wasserund 200 g Türkischrotöl unter Rühren vermengt, worauf 1 kg Alizarinrot zugegeben wird. Man kocht nun 3 bis 4 Stunden offen oder 1 Stunde bei 4 Atm.

Alizarinbordeaux B (Tetraoxyanthrachinon) und Brillantalizarinbordeaux (Bayer) sind Alizarinfarbstoffe, welche in derselben Weise, wie dies oben bei Alizarinrot beschrieben würde, gefällt werden und lichtechte Farblacke für graphische Zwecke liefern; hier wäre auch das Alizarincyklamin R zu erwähnen, welches sowohl bei der Fällung mit Chlorbarium<sup>1</sup>), als auch nach der für Alizarinfarbstoffe üblichen Weise (mit Tonerdehydrat, Kalziumphosphat und Türkischrotöl usw.) schöne Farblacke, und zwar von blauer bezw. bei Alizarinfällung rotvioletter Farbe liefert<sup>2</sup>).

Die roten Alizarinfarblacke zeichnen sich durch feurige Farbe, vorzügliche Verdruckbarkeit und Lichtechtheit aus und finden in den

<sup>1)</sup> Der Farbstoff wird in Natronlauge gelöst, als Substrat dient Tonerdehydrat.

<sup>2)</sup> Eine Druckfarbe, welche Alizarinzyklamin enthält, ist z.B. der Florentinerlack L 3616 von Hessel, A.-G., Nerchau.

graphischen Druckgewerben eine ausgebreitete Verwendung, insbesondere zu Zwecken des Mehrfarbendruckes (Dreifarbendruck), für Kunstblätter und dergl. Das Alizarin gibt lichtechtere Lacke als das Purpurin.

Bezüglich des Säurealizarinblau ist zu bemerken, daß einzelne Marken zur Herstellung von sehr lichtechten violetten Druckfarben dienen, welche als "Echtviolett" im Handel erscheinen.

Azarinrot. An dieser Stelle sei noch ein Farbstoff, das Azarinrot der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. erwähnt, welcher, seiner Zusammensetzung nach zu den Azofarbstoffen gehörig, den Alizarinfarbstoffen insofern nahesteht, als er ein ausgesprochener Beizenfarbstoff ist und dieselbe Fällungsmethode erfordert wie das Alizarin.

Nach den Fällungsvorschriften der genannten Firma wird bei Herstellung von Farblacken mit diesem Farbstoff wie folgt vorgegangen. Man bereitet sich folgende Lösungen:

Wasser	ell)
C 1 1"	
Sodalösung (1:10) 70 60	
Türkischrotöl (1:10) 20 50	
Zinnsaures Natrium (1:10) 20 20	
Azarin S (1:10) 70	
Alaunlösung (1:10) 500 500	

und verfährt dann mit denselben genau wie bei den Alizarinfarbstoffen angegeben wurde, wodurch sehr lichtechte feurige Farblacke erhalten werden<sup>1</sup>).

Coeruleïn in Teig (Alizaringrün, Anthrazengrün), schwarzgrüne Paste, in Wasser schwer löslich, ist ein Pyroninfarbstoff; derselbe liefert sehr lichtechte, aber nicht besonders feurige Lacke, welche insbesondere zur Herstellung von lichtechter Aquarellfarbe (Horadams Echtgrün) verwendet werden.

Zur Herstellung solcher Farblacke werden nach den Vorschriften der Badischen Anilin- und Sodafabrik 10 kg Coeruleïn mit 125 Liter Wasserverrührt und 20 kg Natriumbisulfitlösung von 40 <sup>0</sup> Bé zugefügt, worauf die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehenbleibt. Nach Ablauf dieser Zeit werden weitere 125 Liter Wasser zugegeben, dann wird auf 70 <sup>0</sup> C erwärmt und mit 500 Liter Wasser verdünnt, worauf man die Flüssigkeit zum Sieden bringt, 25 kg Alaunmehl zusetzt und 30 Minuten kocht. Hierauf werden 15 kg Sulfitlauge von 40 <sup>0</sup> Bé zugegeben und abermals 30 Minuten gekocht. Der abgeschiedene Lack wird filtriert und nach dem Waschen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

<sup>1)</sup> Eine solche Druckfarbe ist z.B. der Krappkarmin 2060 von Hessel, A.-G., Nerchau.

## Herstellung von Körperfarben durch direkte Entwicklung des Farbstoffes auf dem Substrat.

Die seit Anfang der 90 er Jahre des vorigen Jahrhunderts durch die Höchster Farbwerke eingeführte Methode des Färbens durch Erzeugung von unlöslichen Azofarbstoffen direkt auf der Faser (Entwicklungsfarben, Eisfarben) läßt sich auch in der Farblackfabrikation mit Vorteil verwenden. Die hierbei entstehenden Farbstoffe sind unlösliche Naphtholazofarben (Pigmentfarbstoffe), welche durch Einwirkung aromatischer diazotierter Amine bezw. Diamine auf Naphtho hergestellt werden 1). Für die Zwecke der Farblackerzeugung findet β-Naphthol Verwendung; dasselbe liefert gut lichtechte, lebhaft gefärbte Lacke, welche sich auch durch Wasserechtheit auszeichnen.

Das  $\beta$ -Naphthol wird durch Behandeln mit Natronlauge löslich gemacht, d. h. in  $\beta$ -Naphtholnatrium ( $C_{10}\,H_7\,O\,Na$ ) übergeführt. Zu diesem Zwecke wird die abgewogene Menge  $\beta$ -Naphthol mit Wasser zu einem Brei angerührt und so lange reine Natronlauge zugegeben, bis die Auflösung erfolgt ist. Die so erhaltene Lösung enthält natürlich freies Ätznatron, was indessen notwendig ist, da das freie Ätznatron einesteils zum teilweisen Neutralisieren der überschüssigen Salzsäure der Diazolösung dient und andererseits sattere Töne erzielt werden als ohne Überschuß. Doch soll der Überschuß an Ätznatron eine gewisse Grenze nicht überschreiten, da im anderen Falle das Auftreten der Bronzetöne begünstigt wird und die Naphthollauge sich leicht bräunt, wodurch stumpfe Farbtöne erhalten werden (Zerr und Rüben kamp, a. a. O.). Deshalb ist es angezeigt, die Naphthollösung erst kurz vor dem Gebrauche herzustellen.

Die Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen der Amine und Diamine entstehen durch die Einwirkung von freier salpetriger Säure auf die salzsauren oder schwefelsauren Salze der betreffenden Amidobasen. Die Diazoverbindungen sind ziemlich leicht zersetzliche Körper, und ihre Herstellung erfordert daher die Einhaltung gewisser Bedingungen. Die wichtigsten derselben sind nach Angaben der Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. folgende:

1. Ist ein gewisser Säureüberschuß vorhanden, so erfolgt die Diazotierung der meisten aromatischen Amine glatt und die Bildung

<sup>1)</sup> Solche Farbstoffe werden auch von den diversen Farbenfabriken als Material zur Herstellung von Farben für graphische Zwecke direkt in den Handel gebracht, wie dies bereits beschrieben wurde (siehe S. 129).

von Zersetzungsprodukten wird möglichst vermieden. Man verwendet in der Praxis gewöhnlich einen Säureüberschuß von 20 bis 50  $^{0}/_{0}$  der zur Salzbildung und zur Nitritzersetzung theoretisch berechneten Menge.

- 2. Man arbeitet mit einem Überschuß von etwa  $10~^0/_0$  an Nitrit, was einen glatteren Verlauf der Reaktion begünstigt und wodurch der durch das Rühren bewirkte Verlust an salpetriger Säure parallisiert wird.
- 3. Die günstigste Temperatur für das Zustandekommen und Bestehen der meisten Diazoverbindungen ist die Temperatur des schmelzenden Eises. Die Diazotierung soll daher bei Temperaturen von 0 ° vorgenommen werden, keinesfalls soll aber die Temperatur über + 8 bis 10 °C steigen. Man muß deshalb, um die Erwärmung, welche infolge der Reaktion eintritt, unschädlich zu machen, mit einem Überschuß an Eis arbeiten. Auch die Konzentration der Diazotierungslösungen spielt eine nicht unbedeutende Rolle; da bei entsprechender Verdünnung der Eisverbrauch infolge geringerer Erwärmung der Flüssigkeit bedeutend reduziert werden kann, so daß man unter Umständen mit kaltem Wasser das Auslangen findet. Manche Amine erfordern höhere Temperaturen.

Kalt werden diazotiert: Nitraniline, Nitrotoluidine, Naphthylamine, Benzidin, Tolidin, Dianisidin, Diphenetidin, Chloranisidin u. a., während Amidoazobenzol, Amidoazotoluol und Nitrophenetidin (Blaurot O) bei 20 bis 30  $^{\circ}$  C diazotiert werden.

Von der genannten Farbenfabrik werden, um die Unannehmlichkeiten des Diazotierens zu umgehen, sogen. Azophorfarben: Azophorrot, Azophorrosa, Azophororange u. a. in den Handel gebracht. Bei diesen Präparaten fällt, da dieselben diazotierte Verbindungen in haltbarer Form darstellen, die Diazotierung weg; sie lassen sich daher, in Lösung mit  $\beta$ -Naphthol behandelt, direkt zur Herstellung von Lackfarben verwenden.

4. Von größter Wichtigkeit ist die feine Verteilung der Aminosalze für den Ausfall der Diazotierung. Man erreicht diesen Zweck, indem man entweder zuerst die Amidobase in das möglichst fein verteilte salz- oder schwefelsaure Salz überführt und dann das Nitrit einwirken läßt, oder aus der Amidobase und der Nitritlösung eine sogen. Nitritpaste bereitet und diese in die verdünnte Salzoder Schwefelsäure einträgt.

Von den zur Herstellung der Azofarblacke verwendeten Amidobasen ist für die Zwecke der Druckfarbenindustrie das Para-

nitranilin  $C_6H_4{<}^{NO_2}_{NH_2}$  in erster Linie zu erwähnen. Im Handel kommen die Marken "gelbstichig", "extra" und "extra mit Blaustich" vor, und zwar verwendet man in der Farblackfabrikation meistens das betreffende Präparat in feinst gemahlenem Zustande. Das Überführen in die salz- oder schwefelsauren Salze erfolgt dadurch, daß man die abgewogene Menge p-Nitranilin in kochendem Wasser unter Zusatz der Säure löst, wobei 1 Molekül 2,2 bis 2,5 Moleküle Salzsäure bezw. 1,1 bis 1,25 Moleküle Schwefelsäure benötigt.

 $m ext{-Nitro-}p ext{-Toluidin}$  wird als solches (Griesheim), ferner unter dem Namen "Base HR" (Bayer) und als "Pigmentechtrotbase HL" (Meister Lucius & Brüning) in den Handel gebracht.

Die Herstellung von Farblacken (Helioechtrot) usw. mit diesem Präparate geschieht nach der Vorschrift der Elberfelder Farbenfabriken in der Weise, daß 27,6 kg desselben mit Wasser langsam angeteigt werden, dann fügt man 90 kg Salzsäure von 20 <sup>0</sup> Bé zu und allmählich in kleinen Portionen 14 kg Nitrit, gelöst in 60 Liter Wasser, worauf filtriert wird.

Diese Lösung läßt man in eine solche von 28,6 kg  $\beta$ -Naphthol in 25 kg Natronlauge von 40  $^{0}$  Bé und 50 Liter Wasser, welche mit 30 kg Soda (kalziniert) in 300 Liter Wasser vermischt und mit dem Substrat (1500 kg Tonerdehydrat [1:10]) vermengt wurde, einfließen.

Ein Nitrotoluidinpräparat wird in Form eines gelben Pulvers oder als Paste in den Handel gebracht; es gibt diazotiert und mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt einen orangeroten Farbstoff.

Nitrophenetidin wird unter dem Namen Blaurot O von der Firma vormals Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. in den Handel gebracht. Es gibt bei 15 bis 20  $^{\rm o}$  C diazotiert und mit  $\beta\textsc{-Naphthol}$  gekuppelt lebhafte blaustichig rote Farbstoffe, welche eine gute Lichtechtheit besitzen.

A midoa zoben zol kann bei 15  $^{\rm o}$  C diazotiert werden und liefert dann mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt ziemlich lichtechte, sehr blaustichig rote Nuancen.

Amidoazotoluol kommt als Base und als salzsaures Salz in den Handel; bei  $15\,^{0}$  C diazotiert und mit  $\beta$ -Naphthol gekuppelt liefert es ziemlich lichtechte, granatrote Farben.

 $\alpha\text{-Naphthylamin}$  (Alphanaphthylamin S-Salz [Höchst]) stellt ein weißes, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Das Präparat wird mit Wasser, Eis und Säure angeteigt, bei 0 bis 5  $^{\rm o}$  C diazotiert und gibt mit  $\beta\text{-Naphthol}$  gekuppelt ziemlich lichtechte schöne Nuancen von Bordeauxrot.

Benzidin und Tolidin liefern braune Farbstoffe, welche aber als Farblacke für graphische Druckzwecke keine Verwendung finden.

Was die direkte Herstellung von unlöslichen Azofarblacken durch Entwicklung des betreffenden Farbstoffes auf dem Substrate im großen anbelangt, so zerfällt dieselbe in folgende Operationen:

- 1. Bereitung der alkalischen β-Naphthollösung;
- 2. Bereitung der Diazolösung;
- 3. Kuppelung beider Lösungen.

Man benötigt für diese Operationen zwei mit Rührwerk versehene Bottiche von etwa 1000 und 1500 Liter Fassungsraum. Der kleinere Bottich, welcher zur Bereitung der Diazolösung dient, wird oberhalb des größeren so aufgestellt, daß sein Inhalt in diesen ablaufen gelassen werden kann. In den größeren Bottich werden nun 200 Liter Wasser einlaufen gelassen, dann 7,5 kg vorher mit Wasser angeteigtes  $\beta$ -Naphthol gebracht, hierauf wird das Rührwerk in Bewegung gesetzt. Wenn eine genügende Verteilung des  $\beta$ -Naphthols erreicht ist, werden 15 Liter Natronlauge von 20,5  $^0$  Bé unter fortwährendem Rühren einfließen gelassen und so lange gerührt, bis Lösung eingetreten ist.

Dann wird das Substrat, das vorher mit entsprechenden Mengen Wasser angerührt wurde, zugegeben 1) und wenn es der Farbstoff erfordert, eine entsprechende Menge Eis zugegeben.

Die Diazolösung wird in dem kleineren Bottich in der Weise bereitet, daß man 300 Liter Wasser einlaufen läßt. Man bereitet sich nun in einem anderen entsprechenden Gefäße folgende Mischung: 7 kg Paranitranilin extra²) werden mit 70 Liter Wasser und 11 Liter Salzsäure von 22 ° Bé gekocht. Ist Lösung eingetreten, so läßt man abkühlen, wobei sich das Paranitranilin in feinst verteilter Form abscheidet. Dann wird das Rührwerk im Diazotierungsbottich in Bewegung gesetzt und die Mischung eingetragen, worauf man so lange Eis zufügt, bis die Flüssigkeit auf eine Temperatur von 5 ° C gebracht wird; wenn diese Temperatur erreicht ist, wird die Nitritlösung (3,77 kg Nitrit in 13 Liter Wasser) schnell eingegossen. Nach beendigter Reaktion wird die so erhaltene, entsprechend verdünnte, eventuell durch Zusatz von Eis abgekühlte Diazolösung filtriert und

<sup>1)</sup> Durch ein Sieb eingerührt.

<sup>2)</sup> Bezw. der anderen S. 183 angeführten Amidobasen.

sofort in dünnem Strahl in den unteren Bottich fließen gelassen, wo die Bildung des Farbstoffes unter fortwährendem Rühren erfolgt. Dann wird im selben Bottich gewaschen; der fertige Farblack wird filtriert, abgepreßt und getrocknet.

An dieser Stelle sei noch ein Verfahren zur Herstellung von p-Nitranilinfarblacken der "Badischen Anilin- und Sodafabrik", welches ohne Eiskühlung ausführbar ist, erwähnt:

13,8 kg Paranitranilin werden mit 10 Liter kaltem Wasser und 7,5 kg Natriumnitrit zu einem gleichmäßigen Brei angeteigt. Zu diesem Brei werden 50 Liter kaltes Wasser gegeben und das Gemenge in das Diazotiergefäß durch ein Sieb geschlagen, worauf man mit 250 Liter Wasser verdünnt und rasch unter fortwährendem Rühren 35 Liter Salzsäure von 20 βé (28½ Liter von 22 βé) zusetzt. Zur Herstellung der Naphthollösung werden 15 kg β-Naphthol in 15 Liter Wasser (kochend) unter Zusatz von 13 kg Natronlauge von 40 βé gelöst, dann 100 Liter kaltes Wasser und 10 kg Soda (kalziniert) in 100 Liter Wasser zugefügt. Dann wird das Substrat mit der Naphthollösung vermischt und unter fortwährendem Rühren die Diazolösung einlaufen gelassen. Der so erhaltene Farblack ist gelbstichig. Zur Herstellung eines blaustichigen Lackes verwendet man an Stelle von β-Naphthol das "Naphthol R" genannte Präparat der Firma, und fügt zur Naphthollösung Türkischrotöl zu. Nach Fällung des Farblackes werden zweckmäßig noch 5 kg Tonerdesulfat, in 50 Liter Wasser gelöst, zugesetzt.

### Mischlacke 1).

Eine große Anzahl der im Handel vorfindlichen Farblacke sind Mischlacke, d. h. Farblacke, welche durch kombinierte Fällung aus zwei oder mehreren Farbstoffen hergestellt wurden.

Die verschiedenen Mischlacke lassen sich in zwei Gruppen bringen, deren erste die einfachen Mischlacke, die zweite die gebrochenen Mischlacke umfaßt.

Einfache Mischlacke sind Farblacke, welche durch getrennte Fällung, bezw. durch Vermischen von Farblacken, welche verschiedene Nuancen einer Farbe darstellen, erhalten werden.

So gehören vor allem jene Farbstoffe hierher, welche aus derartigen, in chemischer Beziehung verwandten Farbstoffen hergestellt wurden, wie z. B. Ponceaulacke aus verschiedenen Orange- und Ponceaufarbstoffen, Geraniumlacke aus diversen Eosinfarbstoffen, Magentalacke aus Rhodamin, Fuchsin, Violett, gelbe Lacke aus verschieden nuancierten gelben bis orangeroten Säurefarbstoffen.

<sup>1)</sup> Nach Zerr und Rübenkamp, "Handbuch d. Farbenfabrikation", 2. Aufl., 1910, S. 740ff.

Die grünen einfachen Mischlacke sind nur durch einige blaustichige Viridinlacke vertreten.

Die gelben Teerfarbstoffe, welche für unsere Zwecke Verwendung finden können, sind meistens saure Farbstoffe und umfassen eine so große Skala von Tonabstufungen, daß die Herstellung von Mischlacken in Gelb zwecklos wäre. Chinolingelb ist zitronengelb, Naphtholgelb goldgelb, Azogelb rötlichgoldgelb, Papiergelb hat einen bräunlichen, Astazingelb einen grünlichbraunen Ton usw. Das basische Auramin, welches kanarien- bis schwefelgelbe Farblacke von sehr großer Intensität der Färbung und großer Ausgiebigkeit gibt, wird allerdings zur Herstellung von Kombinationslacken mit sauren Teerfarbstoffen verwendet. Dieselben dienen aber meist nicht zur direkten Verwendung als Gelblack, sondern bilden die Grundlage zur Herstellung von grünen Farblacken, wozu sie gut geeignet erscheinen, weil durch Eintreten eines grünen oder blauen Farbstoffes in den Grundlack die Wirkung des Auramins neben den dunkleren Säurefarbstoffen mehr zur Geltung kommt.

Für die zum Zwecke der Herstellung von einfachen Mischlacken in Betracht kommenden orangen und roten Farbstoffe sind folgende Kombinationen von Interesse:

- 1. Die Verbindung der Fällungsmethoden für die orangen und roten Azofarbstoffe mit jener für die Resorzinfarbstoffe unter passender Verwendung der für beide in Betracht kommenden Substrate zur Herstellung von neuen Lacken, welche bezüglich ihrer Eigenschaften vorwiegend zu den Geraniumlacken zu zählen sind.
- 2. Verbindung der Resorzinfarblacke und der Lacke von löslichen Azofarbstoffen mit den unlöslichen Pigmentfarbstoffen.
- 3. Kombinationen der Zinnoberimitationen mit den löslichen oder unlöslichen Azofarbstoffen, wodurch die Lichtechtheit der ersteren gehoben wird.

Es existiert gegenwärtig eine sehr große Zahl von Geraniumlacken, welche mit Azofarbstoffen kombiniert sind. Der betreffende Azofarbstoff wird zum Zwecke der Herstellung solcher Lacke auf das passende Substrat mit Chlorbarium niedergeschlagen, der Farblack gewaschen usw. Dann wird die Lösung der Resorzinfarbstoffe zugesetzt und mit Bleisalz der Farbstoff niedergeschlagen.

Ein Vorzug dieser Farblacke vor den reinen Geraniumlacken ist wohl auch der, daß sie nicht die störende Eigenschaft des Bronzierens besitzen, welche den letzteren zukommt. Auch sind diese Farben bedeutend lackechter, abgesehen von der größeren Lichtechtheit. Behufs Kombination der unlöslichen Azofarbstoffe mit löslichen und mit Eosinfarbstoffen zu Farblacken wird das Substrat mit dem teigförmigen Azofarbstoff innig gemischt, worauf der lösliche Azofarbstoff mittels Chlorbarium niedergeschlagen wird. Der Mischlack wird gewaschen, sodann die Lösung des Eosinfarbstoffes zugefügt und dieser Farbstoff mittels Bleisalz gefällt usw. Statt der Eosinfarbstoffe werden auch basische Rhodamine bei obigen Kombinationen verwendet. Diese müssen natürlich mit Tannin und Antimonsalz fixiert werden. Zuweilen wird der Pigmentfarbstofflack und der Azofarblack getrennt hergestellt und sodann miteinander in aufgeschlämmtem Zustande vermischt, worauf der Eosinfarbstoff auf dem Gemenge in der üblichen Weise fixiert wird.

Bei der Herstellung von kombinierten Zinnoberimitationen bleibt das Verfahren dasselbe, nur das Substrat ist ein bestimmtes (Minium und dergl.). Man benutzt Lackrot P, Litholrot R, Pigmentrot G, Helioechtrot G, Heliopurpurin 3BL und eventuell auch Pigmentrot B, welche infolge ihres sehr verschiedenen Verhaltens gegen die gelblichen und blaustichigen Eosinfarbstoffe ausreichen, um eine reiche Skala von Farbtönen zu beschaffen.

Die für die graphischen Gewerbe wichtigen Magentalacke werden vielfach kombiniert. Die besten Kombinationen sind die des Fuchsins (Neufuchsin, Marron, Rubin N, Cerise) und Safranins mit blaustichigen Eosinfarbstoffen und rötlichen Säurevioletts.

Das übliche Verfahren zur Herstellung solcher Magentalacke besteht darin, daß man zuerst den Eosinfarbstoff auf das Substrat (Blanc fixe mit oder ohne Bleisulfat) mit Bleisalz oder das Echtsäureviolett mit Chlorbarium niederschlägt, dann die Fuchsinlösung zufügt und den Farbstoff mit Tannin und Antimonsalz fixiert.

Auch die violetten Farbstoffe werden zwecks Herstellung bestimmter Nuancen kombiniert; meist sind es nur basische Farbstoffe, welche hierzu Verwendung finden.

Viridinlacke werden aus den Säuregrünsorten hergestellt. Kombinationen mit basischen Teerfarbstoffen sind wegen der Verwendungsweise als spritechte Farblacke ausgeschlossen.

Gebrochene Mischlacke sind Lacke, welche durch gemeinsame oder getrennte Fällungen solcher Teerfarbstoffe erhalten werden, die sich nicht nur ihrer chemischen Natur, sondern auch ihrer Nuance nach völlig voneinander unterscheiden und bei denen dem resul-

tierenden Farblacke sowohl ganz neue chemische Eigenschaften, als auch insbesondere eine vollkommen andere Färbung erteilt wird.

Hierher gehören die Marronlacke aus Ponceau, Fuchsin und Methylviolett, die Grünlacke aus gelben und grünen oder gelben und blauen bezw. violetten Farbstoffen (Oliven- und Resedagrün). die verschiedenen Farblacke aus Ponceau, Phloxin, Blau, Violett, welche sowohl zu den roten als auch zu den rötlichvioletten Farblacken gezählt werden können usw.

Zerr und Rübenkamp unterscheiden zwei Hauptgruppen von gebrochenen Mischlacken, nämlich die roten und grünen, welche untereinander kombiniert die braunen und olivengrünen Farblacke ergeben.

Die Tonskala dieser Lacke von Dunkelbläulichrot bis Braunrot (Marronlacke), Grünlichbraun (Bronzegrün, Bronzebraun), Dunkelbräunlichgrün (Olive, Moosgrün), Hellbläulichgrün (Lederlacke), Hellgrünlichgelb (Resedagrün), Reingelblichgrün und Bläulichgrün (Viridinlacke), Lichtgrün (Nachtgrün, Maigrün) erklärt die Mannigfaltigkeit der möglichen Kombinationen bei Verwendung einer relativ geringen Zahl von Farbstoffen.

Nach den genannten Autoren kommen bei der Herstellung sämtlicher gebrochener Mischlacke nur drei Grundlacke: rote, orange und gelbe, in Betracht, deren Färbungen durch bläulichrote (Fuchsin, Safranin und dergl.), violette (Methylviolett), blaue (Methylenblau, Helioechtblau u. a.) und schwarze Farbstoffe (Diamantschwarz) gebrochen werden.

Zur Herstellung der roten Grundlacke dienten ausschließlich die roten Azofarbstoffe, und zwar vorwiegend die gelbstichigen Nuancen der verschiedenen Ponceaux (Lackponceau, Exzelsiorlackponceau usw.). Die mit denselben bei den damit hergestellten Mischlacken kombinierten basischen Farbstoffe werden mit Tannin und Brechweinstein fixiert.

Die wichtigsten gebrochenen Mischlacke mit einem roten Azofarbstoff als Grundfarbe sind die Marronlacke. Zu ihrer Herstellung wird ein roter Azofarbstoff in der bekannten Weise mit Chlorbarium gefällt und auf diesem Lack ein solcher aus Fuchsin (Cerise, Marron usw.) oder Safranin mittels Tanninfällung fixiert. Dabei kommen für bläuliche Nuancen dieser Lacke noch Zusätze von Methylviolett oder Diamantschwarz, für tiefbräunliche solche von Brillantgrün mit oder ohne Diamantschwarz neben den Fuchsinfarbstoffen zur Verwendung. Verwendet man bei Herstellung von solchen

Mischlacken kein Fuchsin, Safranin oder dergl., sondern Methylviolett, Brillant-, Malachitgrün und Diamantschwarz in entsprechenden Mengen, so gelangt man zu den braunen (Lederlacken), bezw. wenn Grün vorherrscht, zu den olivgrünen und Bronzegrünfarblacken.

Bei Benutzung von Grundlacken aus orangefarbigen Azofarbstoffen können, wenn man außer den obengenannten basischen Farbstoffen noch rein dunkelblaue und dunkelgrünblaue Teerfarbstoffe, wie Methylenblau, Helioechtblau u. a. zur Anwendung bringt, zahlreiche Nuancenabstufungen erzielt werden, welche die vorigen ergänzen und die Tonskala erweitern.

Unter Benutzung eines gelben Grundlackes und grüner bezw. blauer basischer Farbstoffe werden grüne Farblacke hergestellt, bei denen die Nuancierung weniger durch die blauen oder grünen basischen Farbstoffe als durch die spezifischen Eigenschaften der benutzten gelben Farbstoffe, und deren verschiedene Fällungsmethoden erreicht wird. Es können nämlich in diesem Falle sowohl saure als basische gelbe Teerfarbstoffe und auch Pflanzenfarbstoffe (Flavin, Querzitron, Kreuzbeeren usw.) benutzt werden.

Bei der Herstellung der einzelnen Glieder dieser Reihe können wenigstens vier voneinander abweichende Fällungsmethoden zur Anwendung kommen.

1. Gleichzeitige Fällung von gelben und grünen bezw. blauen Farbstoffen mit Bariumchlorid. Nach diesem Verfahren werden die gemischten Viridingrüne und einige Mischlacke aus Säuregrün und Naphtholgrün, deren Nuancen durch entsprechende Mengen von Chinolingelb und Naphtholgelb beliebig variiert werden können, hergestellt.

Durch Verwendung von Azogelb oder des ins Bräunliche ziehenden Papiergelber, von Plutoorange, bezw. von grünstichtigem Astazingelb an Stelle der obigen gelben Farbstoffe erhält man olivgrüne Farblacke, die sich, namentlich mit Naphtholgrün kombiniert, durch gute Lichtechtheit auszeichnen.

- 2. Gleichzeitige Fällung von gelben, grünen und blauen Teerfarbstoffen mit Tannin und Antimonsalz. Dieses Verfahren wird für die Herstellung der sogen. Papageigrüne, Solidgrüne u. a. benutzt. Als Substrate werden kieselsäurehaltige Materialien, Grünerde, Bolus, Kaolin verwendet, welche die genannten Farbstoffe durch Absorption binden.
- 3. Kombination von 1 und 2 in der Weise, daß zuerst der Grundlack aus gelben Säurefarbstoffen mittels Chlorbariumfällung

hergestellt wird, worauf die grünen und blauen basischen Farbstoffe auf dem Lack mit Tannin usw. fixiert werden.

Die nach diesem Verfahren hergestellten grünen Mischlacke umfassen zahlreiche Schattierungen vom feurigsten Schweinfurtergrün ähnlichen Grün bis zum tiefsten Resedagrün. Die dunklen Nuancen werden durch Einbeziehung von roten, violetten, blauen u. a. Farbstoffen erhalten.

Die reingrünen Farblacke dieser Gruppe werden durch Fällung von Chinolingelb mit Chlorbarium und Fixierung von Brillant- oder Malachitgrün auf dem Chinolingelblack mittels Tannin und Antimonsalz erhalten.

An Stelle des Chinolingelb wird für gewisse Mischlacke das mehr rotgelbe Azogelb benutzt, wodurch warme Grüntöne erhalten werden können; bei Fixierung von blauen oder violetten basischen Farbstoffen auf dem Naphtholgelbbarytlack werden angenehme olivgrüne Farblacke erzielt.

4. Herstellung des gelben Grundlackes durch Fixierung gelber Pflanzenfarbstoffe auf weiße Substrate mittels Tonerdesalzen und Soda (siehe S. 115) und Fixierung von basischen Farbstoffen auf diesen Lacken.

Von den zur Herstellung dieser Mischlacke verwendeten gelben Pflanzenfarbstoffen sind in erster Linie das Flavin und der Farbstoff der Kreuzbeeren zu erwähnen; seltener wird Querzitronextrakt benutzt. Die Fixierung erfolgt in der Weise, daß man zur Tonerdesulfat- oder Alaunlösung so lange Farbstoff-Sodalösung zusetzt, bis alles Tonerdehydrat gefällt ist, wobei der Farbstoff als Indikator dient.

Zur Herstellung reiner grüner Mischlacke mit gelben Pflanzenfarbstoffen wird heute fast ausschließlich Flavin (siehe S. 113) verwendet, während Kreuzbeeren und Querzitron für die grünstichigen Schüttgelbe und ähnlich gefärbte Farblacke benutzt werden. Querzitronlacke werden auch für olivgrüne Farblacke genommen.

Für reingrüne Farblacke wird der gewaschene Flavinlack mit der Lösung des basischen Farbstoffes, gewöhnlich Brillant- oder Malachitgrün, zusammengebracht und der Farbstoff mit Tannin und Antimonsalz auf das Substrat, den Flavinlack, gefällt. Durch Fällung von reinblauen Teerfarbstoffen auf den rötlichgelben Querzitronlack entstehen die "echten" Lederlacke, von Viktoriablau, Helioechtblau, Methylenblau die echten Resedagrüne oder Moosgrüne.

Die Schüttgelbe geben mit den angeführten Farbbasen zwar matte, nicht sehr ansehnliche Mischlacke, doch sind diese von relativ großer Lichtechtheit (Zerr und Rübenkamp, a. a. O.).

Bei der Herstellung von Mischlacken, welche für graphische Zwecke bestimmt sind, erscheint es von größter Wichtigkeit, daß die Farblackkomponenten, welche den betreffenden Mischlack bilden, erstens annähernd gleiche Lichtechtheit besitzen, zweitens, daß sie aufeinander im Bindemittel nicht einwirken und drittens, daß das gewählte Substrat nicht auf die einzelnen Komponenten einwirke bezw. nicht verschieden einwirke, was z. B. bei Zinkweiß, das die Lichtempfindlichkeit mancher Farbstoffe erhöht, der Fall sein kann.

Besitzt eine Komponente eine wesentlich größere Lichtempfindlichkeit als die andere, so kann es geschehen, daß die Farbe des damit hergestellten Druckes im Lichte eine Änderung zugunsten der beständigeren Komponente erfährt usw.

#### Fett- und öllösliche Farben.

Diese Gruppe von Farblacken findet in den graphischen Druckgewerben eine beschränkte Anwendung zum Färben von Firnissen bei Doppeltonfarben, ferner als Zusatz zu schwarzen Druckfarben, um den Gelbstich solcher Farben zu decken und blauschwarze Drucke zu erzielen (geschönte Buchdruckfarben) 1). Das gewöhnliche Verfahren zur Herstellung solcher Farblacke besteht darin, daß man gewisse basische Farbstoffe resp. deren Salze mit fettsauren (ölsauren) Salzen<sup>2</sup>) zur Umsetzung bringt. Es existiert eine Anzahl von neueren Patenten, welche die Herstellung solcher Farben zum Gegenstande haben. Für unsere Zwecke ist u. a. das D. R. P. Nr. 198278 bezw. 198470 (Flörsheim) insofern von Interesse, als es gestattet, lichtechte fettlösliche Farblacke herzustellen. Doch erhält man damit Farblacke von weit geringerer Brillanz und Ausgiebigkeit, als sie den üblichen Oleaten basischer Farbstoffe zukommen; nach einem späteren Patent<sup>3</sup>) derselben Firma werden daher diese Farblacke mit letzteren gemischt. Die nach dem D. R. P. Nr. 198278 hergestellten Farben kommen als "Rhissanfarben" in den Handel und werden für Holzbeizen und dergl. empfohlen (R. Staeble, a. a. O.).

N. Sulzberger<sup>4</sup>) stellt fettlösliche Farbstoffe aus Azofarbstoffen dadurch her, daß die Diazoverbindungen der Aminofettsäurearylide mit Aminen oder Phenolen gekuppelt werden. Die Farbstoffe enthalten

<sup>1)</sup> Siehe "Rohstoffe", II. Bd., S. 315, 316.

<sup>2)</sup> Flörsheim, siehe die D. R. P. Nr. 147362, 162465, 198278.

<sup>3)</sup> Nr. 213172.

<sup>4)</sup> D. R. P. Nr. 188909 und 193451.

also den Rest eines der in Fetten vorkommenden Fettsäure, wodurch ihre Fettlöslichkeit bedingt ist.

Die Höchster Farbwerke<sup>1</sup>) mischen fett- bezw. ölsaure Salze organischer Farbbasen mit den wässerigen Lösungen von Alkalisalzen der Benzylanilinsulfosäuren oder ihrer Homologen.

Die fettlöslichen Farbstoffe bilden meist mehr oder weniger weiche, dunkel gefärbte Stücke, welche sich in Terpentinöl, Fetten und Ölen leicht mit lebhaften Farben lösen.

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin bringt folgende fettlöslichen Farbstoffe in den Handel, und zwar Anilinfettfarben

Rot und Rosa: Brillantrosafettfarbe, Brillantrosa G-Fettfarbe, Brillantrosa 2 G-Fettfarbe, Brillantscharlachfettfarbe, Brillantscharlach B-Fettfarbe, Brillantpurpurfettfarbe, Rot (Rubin)-Fettfarbe.

Orange: Orangefettfarbe.

Gelb: Zitronengelbfettfarbe, Buttergelb O und OG.

Braungelb bezw. Braun: Gelbfettfarbe, Chrysoidinfettfarbe, Braunfettfarbe, Havannabraunfettfarbe.

Grün: Brillantgrünfettfarbe.

Blau: Brillantblaufettfarbe, Tiefblau B extra-Fettfarbe.

Violett: Violettfettfarbe, Fluorin (flüssig).

Schwarz: Nigrosinfettfarbe, Tiefschwarzfettfarbe, Tiefschwarzfettfarbe  $42\,404$ , Tiefschwarzfettfarbe  $48\,397\,$  usw.

Diese Farbstoffe werden sowohl fest, in Stückform, als auch flüssig geliefert. Sie lösen sich leicht in erwärmten Fetten, Ölen, Wachs, Ceresin, Stearin, Paraffin und dergl.

Ferner erzeugt diese Firma zum genannten Zwecke Sudanfarben und Chinolingelb und zwar

Rot: Sudan IV, Sudan III, Sudan R.

Orange: Sudan II, Sudan I.

Gelb: Sudan G, Sudan 2 G, Chinolingelb spritlöslich.

Braun: Sudanbraun, Sudanbraun R.

Diese Farbstoffe werden nur in Pulverform geliefert.

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 182454.

# Bunte Druckfarben, Herstellung, Sorten, Eigenschaften. — Farben für Spezialzwecke.

# Die Herstellung der Druckfarben.

Diese erfolgt in analoger Weise, wie dies im II. Band dieses Werkes 1), bei Besprechung der schwarzen Druckfarben geschildert wurde. Die betreffenden Farbmaterialien werden, wenn dies nicht schon der Fall sein sollte, feinst gepulvert, in geeigneten Vorrichtungen (Mischmaschinen) mit dem Bindemittel (Firnis) gemischt und sodann auf Farbreibmaschinen gerieben. Was das Bindemittel für die bunten Druckfarben anbelangt, so wurden die als solche verwendeten Firnisse im II. Bande dieses Werkes<sup>2</sup>) ausführlichst beschrieben. Für prima Illustrationsbuchdruckfarben findet reiner Leinölfirnis als Bindemittel Verwendung, welchem je nach der Art der Verwendung der Farbe gewisse Zusätze, wie Kopallack, Harze und dergl., gemacht werden. Für mindere Sorten werden auch harzölund harzhaltige Firnisse<sup>3</sup>), ferner andere Firnissurrogate neben Leinölfirnis benutzt. Bessere Sorten von Stein- und Lichtdruckfarben, insbesondere aber Kupferdruckfarben, werden mit reinen Leinölfirnissen hergestellt. Bei Farben, welche ganz speziellen Zwecken dienen sollen, werden den normalen Bindemitteln Zusätze gemacht, welche diesem Zwecke angepaßt sind. Die Stärke des Firnisses richtet sich auch hier nach dem Druckverfahren, der Farbe usw., wie dies im II. Bande dieses Werkes ausführlich besprochen wurde.

### Misehen der Farben mit Firnis.

Heute wird die Herstellung der Druckfarben in Fabriken mit großem Betriebe auf maschinellem Wege in rationeller Weise be-

ı) E. Valenta, "Fette Harze, Firnisse, Ruß, schwarze Druckfarben" 1908, S. 307.

<sup>2)</sup> S. 196 ff.

<sup>3)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. II, S. 225.

trieben. Diese Fabriken verfügen über Mischmaschinen, welche das Vermischen des trockenen Farbpulvers mit dem Firnisse so durchführen, daß weder ein Farbverlust, noch eine Belästigung der Arbeiter durch Farbstaub stattfindet.

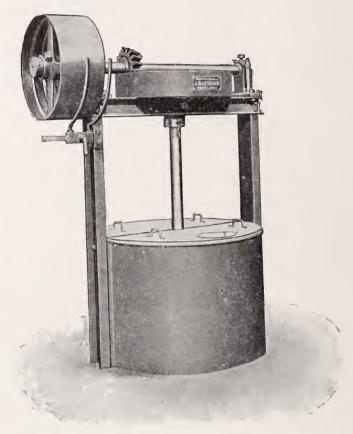


Fig. 36.

In kleineren Betrieben, welche Druckfarben herstellen, kommt es insbesondere, wenn es sich um kleinere Mengen von Farbe handelt, nicht selten vor, daß die betreffenden Farbpulver mit dem Firnis in offenen Gefäßen durch Rühren oder Kneten gemischt werden. Da die trockenen Farben im feinst gepulverten Zustande mit dem mehr oder minder zähen Firnis vermischt werden müssen, ist es hierbei kaum zu vermeiden, daß Farbstaub in die Luft gelangt. Dies kann bei Farben, welche giftige Bestandteile enthalten (Blei, Antimon, Quecksilber usw.), leicht zu Erkrankungen der betreffenden Arbeiter

führen, und es erscheint daher unter allen Umständen geboten, das Mischen solcher Farben nur in geschlossenen Mischmaschinen vorzunehmen. Die Konstruktion der Mischmaschinen richtet sich nach der Konsistenz der Farben, welche hergestellt werden sollen. Für Farben, bei deren Herstellung schwächerer Firnis in überwiegender Menge benutzt wird, eignen sich Mischmaschinen mit vertikaler Welle, welch letztere eine Anzahl Mischflügel in einem geschlossenen zylindrischen Gefäße in drehende Bewegung versetzt, ganz gut, vorausgesetzt, daß das Pigment durch die Berührung mit dem Eisen

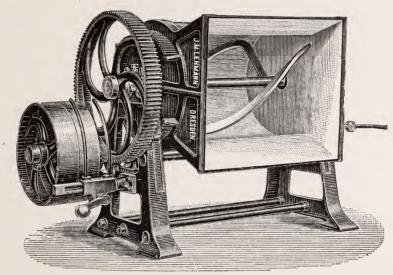


Fig. 37.

nicht ungünstig beeinflußt wird. Eine solche einfache Mischmaschine ist in Fig. 36 abgebildet. Für das Mischen von großen Mengen Farbe mit relativ kleinen Firnismengen, sowie für das Mischen von Farben mit sehr strengen Firnissen, besonders aber für die Herstellung der sogen. Teigfarben (siehe S. 201) verwendet man Mischmaschinen, welche ein mechanisches Durchkneten der zähen Masse zum Zwecke der Erzielung inniger Mischung der Materialien bewirken.

In Fig. 37 ist eine derartige Knetmaschine, wie sie die Firma J. M. Lehmann in Dresden baut, abgebildet. Bei derselben erfolgt das Mischen und Kneten durch die Drehung zweier schraubenförmig in einem staubdicht verschließbaren Gehäuse um eine horizontale Achse angeordneter Rührer.

Bei der sehr kräftig gebauten derartigen Maschine der Gebr. Stollberg, welche in Fig. 38 abgebildet ist, geht die Mischung in zwei nebeneinanderliegenden Halbzylindern vor sich. In jedem derselben läuft eine Mischknetschaufel ganz eigentümlicher Form, mit voneinander verschiedener Geschwindigkeit und Drehungsrichtung. Diese Eigenschaften in Verbindung mit der Reversierbarkeit des Rührwerks bedingen die denkbar intensivste Mischung und Knetung.

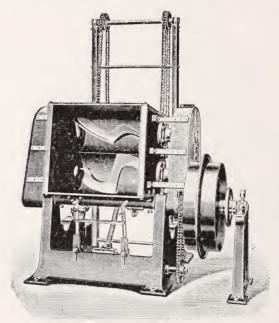


Fig. 38.

Erwähnt sei ferner noch, daß sowohl der Mischtrog, als auch die Schaufeln im Bedarfsfalle durch Dampf heizbar eingerichtet werden können 1).

#### Das Reiben der Farben.

Die mit dem Firnis gemischten Farbmaterialien müssen, um das Gemenge zur Verwendung als Druckfarbe geeignet zu machen, in dem Bindemittel möglichst fein und gleichmäßig verteilt werden,

<sup>1)</sup> Misch- und Knetmaschinen für die Druckfarbenfabriken werden von den Firmen J. M. Lehmann in Dresden, E. Quack in Köln, Werner & Pfleiderer in Kannstatt, Gebr. Stollberg in Offenbach a. M., Karl Seemann in Berlin u. a. gebaut.

was man durch das entsprechend lange Verreiben der Farben mittels geeigneter Vorrichtungen erzielt. Bei Bedarf geringerer Mengen einer Farbe in Druckereien wird das Reiben gewöhnlich mit der Hand vorgenommen, bei größeren Farbmengen geschieht es immer auf maschinellem Wege unter Benutzung von Farbreibmaschinen.

Bezüglich des Verreibens mit der Hand sei bemerkt, daß man sich hierzu eines mit glatter, ebener Fläche versehenen Steines (gebrauchter lithographischer Stein) und eines aus demselben Material hergestellten Steinkegels des sogen. "Läufers" bedient, welcher in kreisender Bewegung mit der Hand über die Fläche des Steines geführt wird, auf dem sich der zu verreibende Farbbrei befindet.

Um das Mischen und Reiben von Farben, welche sich schwer mit der Hand feinreiben lassen, durchzuführen, wird von einigen Seiten folgender Vorgang empfohlen: die fein gepulverte Farbe wird am Steine mit Terpentinöl besprengt und mit dem Läufer zu einem steifen Brei gemischt, worauf so lange gerieben wird, bis der Brei fest zu werden beginnt. Dann gibt man Firnis hinzu, und zwar schwachen, aber so wenig, daß der Farbbrei eine recht kompakte Masse bildet. Nun reibt man weiter. Von Zeit zu Zeit zieht man mit dem Messer einen Strich über die breitgeriebene Farbe. Zeigt sich dieser Strich matt und grieselich, so muß man weiter reiben. Erst wenn er glatt und glänzend ausfällt, ist die Farbe fein genug gerieben. Das Anreiben der Farbe mit Terpentinöl soll den Vorteil haben, daß die Farbteilchen viel rascher verteilt werden, als dies mit Firnis geschehen könnte. Auch wird dadurch das Stäuben der Farben vermieden. An Stelle des Terpentinöls wird, um diesen Zweck zu erreichen, empfohlen, die betreffenden Farben mit Wasser zu befeuchten, dann fein zu reiben und, nachdem dieselben fast trocken geworden sind, Firnis zuzusetzen und mit demselben zu verreiben (A. Albert).

Die feinste Verteilung des Farbpulvers im Bindemittel läßt sich wohl am schnellsten und gründlichsten durch ein genügend andauerndes, sorgfältiges Verreiben des Gemenges in jenen Vorrichtungen, welche wir als Farbreibmaschinen bezeichnen, herbeiführen. Nach der Art, wie das Reiben der Farben von denselben durchgeführt wird, unterscheidet man a) Maschinen, bei denen das Verreiben der Farbe zwischen zwei kegelförmigen, gerippten Körpern erfolgt, von denen der eine feststeht, während der andere sich dreht; b) Maschinen, bei denen das Reiben der Farbe durch zwei flache, gerippte, sich gegeneinander drehende Platten geschieht; und c) Maschinen, welche mit einem System rotierender Walzen arbeiten.

Für die Zwecke der Herstellung von Druckfarben kommen die Maschinen der Gruppe a nicht zur Verwendung, da dieselben in erster Linie zur Bereitung von Anstrichfarben bestimmt sind und nicht gestatten, jene feine Verteilung der Farbe im Bindemittel, welche für Druckzwecke nötig ist, zu erzielen.

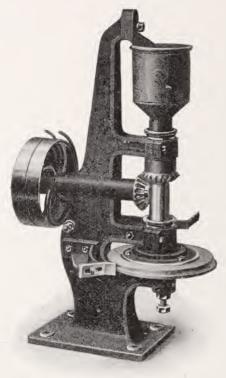


Fig. 39

Die Maschinen der Gruppeb, die sogen. Tellermaschinen, ahmen das manuelle Reiben der Farben mit dem "Läufer" am Farbsteine nach. Sie gestatten ein feines Reiben der Farben, haben aber eine geringe Leistungsfähigkeit und finden daher nur in Fabriken, denen billige Wasserkraft und genügend Raum zur Verfügung steht, zur Herstellung von Stein- und Lichtdruckfarben Verwendung.

Eine kleine Farbmühle mit exzentrischen Mahlscheiben (System Bojardus) ist in Fig. 39 abgebildet. Die Mühle hat einen Trichter mit langem Halse, in welchem sich ein spiralförmig gewundener Rührstab befindet. Die obere Mahlscheibe sitzt fest an dem Halse des Trichters und wird mit diesem gedreht. Sie ist, wie

die untere Mahlscheibe, mit Mahlzähnen resp. Rillen versehen, und die beiden Scheiben sind sauber zusammengeschliffen. Die untere Mahlscheibe sitzt in einem besonderen Lager exzentrisch zu der Hauptachse und wird durch die Reibung mitgedreht. Sie ist gegen die obere Mahlscheibe mittels einer Schraube anzupressen.

Durch die exzentrische Lage der unteren gegen die obere Mahlscheibe wird ein sehr kräftiges Zerreiben der Farbstoffmaterialien bewirkt.

In den allermeisten Fällen, man könnte sagen fast ausschließlich, wird in den Druckfarbenfabriken das Reiben der Druckfarben heute auf "Walzenfarbreibmaschinen" vorgenommen"). Die meist verwendete Form dieser Maschinen ist jene mit drei Walzen, welche in einer Ebene nebeneinander gelagert sind, gleiche Länge und gleichen Durchmesser besitzen (Fig. 40). Die Walzen werden mittels Zahnräderübersetzung verschieden schnell angetrieben; überdies hat eine derselben noch eine hin- und hergehende Bewegung in der

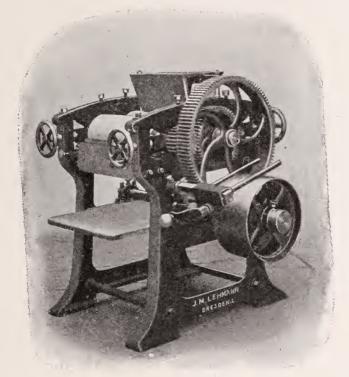


Fig. 40.

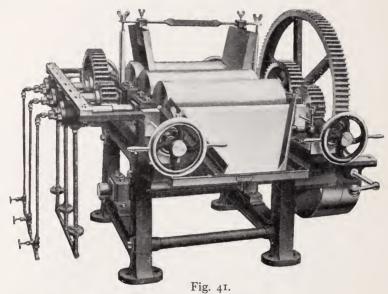
Achsenrichtung. Die Walzen werden entweder aus Eisen (Hartguß, Stahl), oder wo dies nicht tunlich ist, aus Stein (meist Porphyr) hergestellt. Auch hohle, mit Wasser kühlbare Walzen (Fig. 41) werden zu gewissen speziellen Zwecken verwendet, andererseits ist Kühluug der Walzen beim Reiben gewisser Farben, welche durch Wärme in der Farbe verändert werden, erforderlich.

Die mit Firnis gemischte Farbe wird in einen über den Walzen befindlichen Trichter gebracht, dessen schlitzförmige untere Öffnung über der mittleren und hinteren Walze so angebracht ist, daß der

I) "Rohstoffe", Bd. II, S. 309.

Farbbrei zwischen beide Walzen eingeführt wird und diese passieren muß, um von der mittleren Walze mitgenommen zu werden. Dadurch gelangt er zwischen diese und die vordere Walze und wird schließlich durch einen Schaber von dieser letzteren abgenommen. Die Walzen sind gegeneinander verstellbar.

Da das Reiben der Farben große Sorgfalt erfordert und eine außerordentlich feine Mischung ein Haupterfordernis für die Ver-



Farbreibmaschine mit Heiz- und Kühlvorrichtung von G. Eckhardt in Leipzig.

wendbarkeit der Farbe zu graphischen Zwecken darstellt, müssen die Farben einige Male gerieben werden, was je nach der Zähigkeit derselben, dem Pigmente usw. verschieden lange Zeit in Anspruch nimmt. Es existieren Konstruktionen von Farbreibmaschinen, bei denen das wiederholte Aufbringen der Farbe auf die Walzen auf mechanischem Wege erfolgt. Ferner werden Farbreibmaschinen mit mehr als drei Walzen gebaut und solche, welche Kombinationen von zwei oder drei übereinandergestellten Dreiwalzenmaschinen darstellen. Bei diesen letzteren ist die Farbe, wenn sie die Maschine verläßt, zweibezw. dreimal gerieben, was natürlich eine Zeitersparnis und Erhöhung der Leistungsfähigkeit mit sich bringt. Derartige Maschinen finden gewöhnlich nur zur Herstellung von Farben für die Rotationsschnellpressen Verwendung (siehe dieses Werk, Bd. II, S. 312).

Bei gewissen harten Tonerdefarblacken und anderen schwer zu reibenden Farben, welche zu Druckfarben verrieben werden, tritt, insbesondere wenn von Haus aus starker Firnis und eine bereits warme Maschine verwendet wurde, die Erscheinung des "Schwammig-"oder "Pelzig"werdens auf. Solche Farben sollen erst mit schwachem Firnis angerieben und später mit entsprechenden Zusätzen von strengem Firnis zu Ende gerieben werden. Reibt man aber solche Farblacke mit starkem Firnis, so soll eine Lösung von andestilliertem Harz in Leinöl 1) als Zusatz zum Firnis das Auftreten obigen Fehlers verhindern können.

Die angeriebenen Druckfarben werden gewöhnlich in einem Zustande geliefert, welcher ihre direkte Verarbeitung ermöglicht. Für den Export und für jene Fälle, wo bunte Farben nur wenig zur Verwendung kommen, liefern die Farbenfabriken auf Wunsch die Farben in Öl oder sehr dünnem Firnis besonders streng gerieben. Diese Farben, "Teigfarben", werden zum Gebrauche mit entsprechenden Mengen kräftigem Firnis verdünnt, eventuell wird, wenn ein rasches Trocknen der Farbe gewünscht wird, mit etwas Sikkativ versetzt.

# Einteilung der Druckfarben nach deren Verwendung.

Die geriebenen Druckfarben lassen sich je nach der Verwendungsart in mehrere Gruppen einteilen.

Man unterscheidet wie bei den schwarzen Druckfarben (siehe dieses Werk, Bd. II, S. 313) Buch-, Stein-, Licht- und Kupferdruckfarben.

Nach der speziellen Verwendung unterscheidet man bei den Buchdruckfarben gewöhnliche, für Letterndruck, Strichzeichnungen und dergl. bestimmte Farben, ferner Farben für Autotypie, Merkantilfarben, Tonfarben, Plakatdruckfarben für Buch- und Steindruck u. a. Die Buchdruckfarben besitzen im allgemeinen eine geringere Konsistenz als die Stein- und als die — sehr konsistenten — Lichtdruckfarben. Eine Ausnahme bilden die für den Druck von Autotypien mit feinem Raster bestimmten Prachtdruckfarben, welche eine zähe Konsistenz aufweisen müssen, da der Druck von solchen Autotypien auf gestrichenen glatten Papieren eine solche erfordert. Im allgemeinen

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. II, S. 223.

muß bemerkt werden, daß die Buchdruckfarben, wie sie heute im Handel erscheinen, wegen der eventuellen Verwendung zum Drucke von Autotypien viel konsistenter sind, als dies früher der Fall war. Konsistente Farben, namentlich spezifisch leichtere, fließen weniger leicht aus den Farbkästen als dünner geriebene, sie werden aber anstandslos vom Duktor mitgenommen, wenn das Farbmesser die Duktorwalze mehr tangential als radial trifft. Manche dieser kompakten, spezifisch leichten Farben werden bei rascherem Gang der Maschine leichter mitgenommen und geben daher sattere Drucke als bei langsamem Gang (Kast & Ehinger).

Die für autotypische Zwecke bestimmten Buchdruckfarben sind entweder gewöhnliche oder Mattdruckfarben. Die ersteren werden auf gestrichenen glatten Papieren (siehe dieses Werk, Bd. I, S. 119) verdruckt und enthalten im Bindemittel den Glanz fördernde Zusätze (siehe Bd. II, S. 226). Die letzteren werden auf matt gestrichene Papiere verdruckt; man vermeidet bei ihrer Herstellung alle, das glänzende Eintrocknen begünstigenden Einflüsse und setzt den Farben Stoffe zu, welche in diesem Sinne wirken, wie z. B. Mischweiß, Transparentweiß, Infusorienerde usw. Zusätze von Holzöl<sup>1</sup>) zum Firnis fördern gleichfalls das Zustandekommen matter Drucke<sup>2</sup>).

Während bei Buchdruckfarben ins Wasser gehende Farbkörper keine besonderen Nachteile haben, so daß solche Pigmente nur in besonderen Fällen, z. B. zum Druck von Plakaten, welche im Freien affichiert werden sollen, zum Druck auf Papieren, welche gefeuchtet werden müssen, zum Druck von Etiketten auf dünnes Papier, welches gummiert wird, und dergl., nicht verwendet werden können, sollen die Farbkörper, welche zur Herstellung von Steindruckund Lichtdruckfarben dienen, sich in Wasser nicht oder fast nicht lösen. Solche Farben dürfen daher nicht tonig drucken, vorausgesetzt, daß die Farben in geeigneter Weise verdünnt werden, und daß zum Feuchten reines Wasser benutzt wird. Zusätze, wie Glyzerin, Kochsalz u. a., können auch bei gewissen Farben, welche sonst keine Neigung, ins Wasser zu gehen, besitzen, diese Erscheinung hervorrufen.

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. II, S. 53.

<sup>2)</sup> Holzölpräparate, welche die oben genannten Stoffe enthalten und den Zweck haben, durch Überdrucken mit denselben glänzende Drucke in matte zu verwandeln (siehe D. R. P. Nr. 260695), sind im Handel erhältlich. Ein solches Präparat führt den Namen "Antilustrol".

Die Ursache des "ins Wasser gehens" von Steindruckfarben kann aber auch in dem Umstand gelegen sein, daß die betreffende, nur wenig wasserlösliche Farbe nicht innig genug mit dem Firnis verrieben wurde, so daß nicht alle Teilchen vollkommen von Firnis umgeben (an Firnis gebunden) sind und die Wischflüssigkeit daher zu einzelnen Teilchen zutreten kann.

Auch durch ungeeignete Verdünnungsmittel, z.B. wenn an Stelle von Leinölfirnis Petroleum verwendet wird, kann ein Tonen der betreffenden Farben hervorgerufen werden. So druckt z.B. Brillantrot, mit reinem Leinölfirnis verdünnt, tadellos, der Zusatz einer gewissen Menge von Petroleum hat zur Folge, daß der Stein Ton annimmt.

## Eigenschaften angeriebener Druckfarben.

Das Aussehen angeriebener Druckfarben in den Farbbehältern ist nicht maßgebend für das Aussehen der verdruckten Farben; Lasurfarben sehen in der Büchse immer dunkler aus. Besser stimmt das Aussehen in der Büchse und im verdruckten Zustand bei Deckfarben überein.

Das Aussehen einer Druckfarbe am Papier wird von verschiedenen Umständen mehr oder weniger stark beeinflußt, und zwar nimmt die Anreibung bezw. Verdünnung, die Farbmenge, die Nuance und Qualität des Papieres, ferner die Schnelligkeit der Presse, die Zeichnung am Stein oder das Klischee, die Zurichtung und das Alter des Druckes Einfluß auf dasselbe. Im allgemeinen drucken die Farben um so tiefer, je leichter der zum Anreiben bezw. Verdünnen verwendete Firnis war, ist aber der Firnis zu leicht, so kann der Fall eintreten, daß die Farbe nicht mehr am Papier haftet oder nicht abhebt. Ein und dieselbe Farbe zeigt ein verschiedenes Aussehen, je nachdem sie auf Chromo-, Natur-, Pergaminpapier gedruckt wird.

Die meisten Farben drucken bei langsamem Gang der Presse tiefer als bei schnellem; bei gewissen Farben kann auch das Umgekehrte der Fall sein, z. B. bei kompakten und spezifisch leichten Farben für Illustrationsdruck. Flächen und kräftige Striche lassen die Farbe anders erscheinen als dünne Strichlagen und Punkte.

Frische Drucke sehen anders aus als bereits trockene, sie lassen die Farbe stets lebhafter und glänzender erscheinen, als sie der trocken gewordene Druck zeigt.

Bezüglich der allgemeinen Anforderungen, welche der Drucker an eine Farbe zu stellen berechtigt ist, sei folgendes bemerkt:

- 1. Die Farbe soll tadellos gerieben sein. Man kann die Feinheit der Verteilung am besten erkennen, wenn man eine Probe der betreffenden Farbe auf einer Glasplatte gleichmäßig in möglichst dünner Schicht aufträgt und die Schicht im durchfallenden Licht, eventuell unter Benutzung einer Lupe, betrachtet.
- 2. Soll die Farbe, auch bei großen Auflagen, möglichst gut reinhalten, so daß ein allzu häufiges Reinigen der Farbkästen und Druckformen vermieden wird; vorausgesetzt, daß die Farbe für den Zweck, den der Drucker damit im Auge hat, geeignet ist.
- 3. Soll die Farbe bezüglich der Nuance genau der von der Fabrik ausgegebenen Druckprobe entsprechen, vorausgesetzt, daß ein ähnliches Papier und eine ebensolche Druckform zur Verwendung gelangt, und daß die Schnelligkeit der Presse eine normale ist.
- 4. Die Farbe soll auf dem Papier, für das sie bestimmt ist, glatt drucken.
- 5. Die Farbe soll gut trocknen, wobei wieder hinzugefügt werden muß, "auf dem Papier, für das sie bestimmt ist", da das Trocknen der Farbe vom Papier abhängig ist. Eine Zeitungsfarbe wird von dem Zeitungspapier, für dessen Bedruckung sie bestimmt ist, trotz ihrer geringen Konsistenz oder vielmehr infolge derselben rasch aufgesaugt werden, und daher scheinbar trocknen, auf einem harten Papier dagegen nicht usw.
- 6. Die Farbe darf auf die Materialien, mit denen sie bei ihrer Verwendung in Berührung kommt, nicht schädlich einwirken.

Die Einwirkung der verschiedenen Farben auf die Druckformen (Abnutzung) hängt von der Feinheit und Härte der Farbkörner ab. Bei Verwendung von Rußfarben und feinen Lackfarben (Krapp und dergl.) wird die Form naturgemäß weniger abgenutzt werden, als bei jener von Erdfarben. Kupfer- oder Messingklischees werden von gewissen Farben angegriffen. Bei solchen Druckformen darf man z. B. schwefelhaltige Farben wegen der Möglichkeit der Bildung von Schwefelkupfer und des dadurch bedingten Unbrauchbarwerdens der Druckformen nicht verwenden. Kopierdruckfarben dringen relativ tief in die Walzen ein, welche dadurch hart werden und den Zug verlieren, weshalb man für den Druck mit solchen Farben stets dieselben Walzen verwenden soll.

Bei Druckfarben, deren Verwendung für ganz spezielle Fälle in Aussicht genommen ist, soll der Besteller, wenn die Bestimmung

der Farbe für den genannten Zweck nicht in der Preisliste vermerkt ist, denselben dem Fabrikanten bekanntgeben. Dies gilt z. B. bei Farben, mit denen Etiketten für Emballagen .von Zündhölzern, Seifen und dergl. bedruckt werden sollen, deren Ausdünstungen auf manche Farben verändernd einwirken, oder welche, wie bei Weinund Mineralwasserflaschen, mit Wasser in Berührung kommen können. Bei Herstellung von Farben für Plakatdruck wird der Umstand in Betracht zu ziehen sein, ob es sich um eine gewöhnliche billige Plakatdruckfarbe handelt oder ob das Plakat eine längere Lebensdauer haben soll, wie z. B. bei Blechdruckimitationen (Papier bedruckt und mit einer Zelluloidschicht versehen), in welchem letzteren Falle gut lichtechte Druckfarben zu wählen wären usw.

Was den Preis der Druckfarben betrifft, so bestehen zwischen Farben derselben Nuance oft sehr bedeutende Unterschiede, dies gilt natürlich nicht nur für verschiedene Druckfarben, z. B. Zeitungsfarben, Akzidenz- und Werkfarben, Illustrationsfarben usw., sondern auch für dieselbe Gattung, und es ist in diesem letzteren Falle der Preis, abgesehen von den Eigenschaften des verwendeten Pigmentes (Lichtechtheit, Ausgiebigkeit, Lackierfähigkeit), durch die mehr oder weniger große Sorgfältigkeit der Herstellung bedingt. Daher kommt es, daß man unter Umständen bei Herstellung eines billigen Artikels mit einer feineren und teueren Farbe billiger arbeitet, als mit einer relativ billigen. Es wird nämlich an Zeit und Quantität der zur gleichen Leistung gebrauchten Farbe niehr erspart, als die Preisdifferenz ausmacht.

# Verpackung, Aufbewahrung und Behandlung der Druckfarben.

Gebrauchsfertige bunte Druckfarben, wie sie von den Fabriken in den Handel gebracht werden, werden gewöhnlich in runden, dicht schließenden Blechbüchsen verschiedener Größe verpackt, die Oberfläche der Farbe wird nach dem Füllen der Büchsen mit einem Blatte fett-dichten oder Pergamentpapiers überdeckt. Der Büchsendeckel wird aufgesetzt und mit einem Streifen schwarzen Papieres luftdicht verklebt.

Die Farben sollen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Solange die Büchse nicht geöffnet wird, hält sich die von dem Pergamentpapier bedeckte und vor dem Luftzutritt geschützte Farbe sehr gut. Wenn aber die Büchse einmal geöffnet und nachdem ein Teil der Farbe verbraucht wurde, geschlossen, längere Zeit aufbewahrt wird, kann man gewöhnlich konstatieren, daß sich eine mehr oder

weniger starke Haut auf der Oberfläche der Farbe gebildet hat, welche abgenommen werden muß und einen Verlust bedeutet. Um den Farbverlust auf ein Minimum zu reduzieren, pflegen die Drucker vor dem Aufbewahren einer solchen Büchse die Farbe sorgfältig ebenzustreichen und mit einem Stück Pergamentpapier oder stark geöltem Papier zu überdecken. Dieses Mittel verhindert aber die Hautbildung nicht. Auch Vorschläge, welche dahin gehen, Terpentinöl aufzugießen oder eine dünne Schicht von schwachem Firnis, eine Fettschicht oder dergl. aufzutragen, oder Wasser aufzugießen, haben sich nicht oder nur wenig bewährt. Das Wasser verdunstet, desgleichen das Terpentinöl, überdies löst das letztere ebenso wie das Fett einen Teil des Bindemittels und mengt sich so der Farbe bei, was nicht erwünscht ist.

Besser als die obigen Mittel dürfte sich die Verwendung einer Lösung von 125 g Wachs in 1 Liter Terpentinöl zum Überziehen der Oberfläche der in der Büchse befindlichen restlichen Farbe erweisen 1). Die Lösung wird vor dem Schließen der Büchse aufgegossen und der Überschuß sofort abfließen gelassen, so daß auf der Oberfläche nach dem Verdunsten des Terpentinöles eine dünne Wachsschicht als Schutz auf der Farbe zurückbleibt. Doch ist auch in diesem Falle ein Vermischen der Wachsschicht mit der Farbe nicht zu vermeiden.

Dagegen kann sowohl die Verunreinigung der Farbe durch eine Deckschicht, als auch die Hautbildung durch Verwendung der sogen. "Spardeckel" vermieden werden, wie sie A. Göttsching<sup>2</sup>) in Dresden eingeführt hat. Der Spardeckel ist ein Blechdeckel, welcher genau in die Büchse paßt. Er wird auf die Farbschicht aufgesetzt wenn eine frische Farbbüchse geöffnet wird. Der Deckel besitzt in der Mitte eine, mit einer Schraube verschließbare Öffnung und wird, nachdem die Schraube entfernt wurde, mittels eines Handgriffes auf die Farbschicht gepreßt, wodurch die Farbe aus der Öffnung hervorquillt und der Deckel entsprechend dem Farbverbrauch niedergeht. Soll die Büchse bis zu weiterem Gebrauch aufbewahrt werden, so wird die Öffnung im Spardeckel zugeschraubt, wodurch der Luft der Zutritt zur Farboberfläche versperrt und damit auch die Hautbildung vermieden wird.

Verunreinigung von Druckfarben beim Drucke. Eine öfter vorkommende Verunreinigung der Druckfarben beim Drucke wird dadurch hervorgerufen, daß Faserchen des Papieres auf die

<sup>1) &</sup>quot;Allgem. Anzeiger für Druckereien" 1910, S. 1458.

<sup>2) &</sup>quot;Schweizer graphische Mitteilungen" 1910, Bd. 29, S. 54.

Walzen gelangen und von dort in die Farbkästen. Die Farbe druckt dann ungleich und macht den Eindruck, als sei sie schlecht gerieben. Ein Vergleich mit der noch in der Büchse befindlichen Farbe läßt sofort die Ursache erkennen. Durch Aufwalzen einer solchen im Farbkasten befindlichen verunreinigten Farbe auf eine Glasplatte in dünner Schicht und Betrachten derselben mit der Lupe im durchfallenden Licht lassen sich die Papierfasern in derselben leicht konstatieren.

An dieser Verunreinigung kann sowohl das Papier (zu schwach geleimtes, stark holzschliffhaltiges Papier, minderwertiges Kunstdruckpapier und dergl.), als auch die Farbe, wenn dieselbe z. B. zu streng gerieben ist, Schuld tragen. Im letzteren Falle kann durch Zusatz entsprechender Mengen schwachen Leinölfirnisses bezw. Verwendung einer schwächeren Farbe Abhilfe getroffen werden.

Mischen angeriebener Druckfarben zwecks Herstellung verschiedener Farbtöne. Das Mischen verschiedener angeriebener Druckfarben ist eine Operation, welche in Druckereien häufig vorgenommen wird. Die Herstellung bestimmter Farbmischungen ohne Verwendung von Maß oder Gewicht hat den großen Nachteil, daß man bei Wiederholung der betreffenden Mischung oft sehr lange Zeit braucht, um die gewünschte Nuance zu erzielen. Der Gebrauch von Meßgefäßen bezw. das Abwiegen und die Buchführung über gemachte Mischungen an der Hand von Druckmustern ist daher zu empfehlen und führt rasch zu einer gewissen Sicherheit in der Herstellung neuer Nuancen. Wenn es sich um größere Farbmengen handelt, ist das Abwiegen angezeigter; für kleinere Mengen kommt man mit dem Messen eher zum Ziel. Kast & Ehinger empfehlen die Verwendung folgender Meßbüchsen:

Höhe cm	Durchmesser cm	Inhalt ccm	Verhältnis
$^{1}/_{2}$	1,6	1	$^{1}/_{2}$
1	1,6	2	1
1	2,28	4	2
1	2,8	6	3
1	3,2	8	4
1	3,6	10	5
1	5,1	20	10
2	5,1	40	20
$^{2,5}$	5,1	50	25
3,3	6,2	100	50
4	8	200	100

Selbstverständlich dürfen nur Farben gemischt werden, welche nicht chemisch aufeinander einwirken, da im anderen Falle, z.B. beim Mischen von schwefelhaltigen Farben mit Bleifarben oder bleihaltigen Farben, sich die erhaltene Nuance im Laufe der Zeit ändert.

Manchen Farbmischungen muß, um einen bestimmten Farbton hervorzubringen, Schwarz beigemengt werden. Für Merkantildruck mit Steindruckfarben soll sich, wenn man eine gewisse Brillanz erzielen will, eine graue, aus einem geeigneten Rot, einem Gelb, Blau und Braun hergestellte Farbe besser als die schwarze Druckfarbe zum Brechen des Tones eignen 1).

Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit auf Druckfarben. Was den Einfluß von Temperatur und Feuchtigkeit auf die Druckfarben anbelangt, so ist zu bemerken, daß es im Winter empfehlenswert erscheint, frisch angekommene Farben nicht sofort zu verwenden, sondern in einem entsprechend temperierten Raum einige Tage liegen zu lassen. Bei strenger Kälte ist es angezeigt, daß der Maschinensaal auch über Nacht oder mindestens einige Stunden vor Arbeitsbeginn geheizt werde, damit keine Störungen in der Arbeit durch die Farbe hervorgerufen werden. Kaltes und feuchtes Wetter üben auf das Trocknen der Farbe einen sehr ungünstigen Einfluß aus, weshalb sich für größere Akzidenzdruckereien die Einrichtung eines geheizten Trockenzimmers und das Auflegen der mit gauffriertem Papier durchschossenen Drucke in kleinen Stößen auf dort angebrachten Gestellen empfiehlt. Glanzdrucke werden am besten einzeln aufgelegt oder aufgehangen.

### Trocknen und sonstiges Verhalten der Druckfarben am Papier.

Das Trocknen der Druckfarben auf dem damit bedruckten Papier erfolgt bei mit Leinölfirnissen geriebenen Farben, unter teilweisem Aufsaugen des Firnisses vom Papier durch eine, von der Oberfläche des Druckes unter dem Einfluß des Sauerstoffes der Luft ausgehende Umwandlung in einen zähen, elastischen Körper (siehe Bd. II dieses Werkes, S. 221). Diese Umwandlung geht bei warmer trockener Luft viel rascher, als bei kalter und feuchter Luft vor sich, weshalb anhaltendes Regenwetter das Trocknen der Farben

<sup>1) &</sup>quot;Allgem. Anz. f. Druckereien" 1900, S. 384; auch Eders "Jahrb. f. Photogr." für 1900, S. 683.

sehr verlangsamt. Der Aufsaugeprozeß geht bei ungeleimten Papieren sehr rasch vor sich (Kupferdruck), dagegen bei stark satinierten und gut geleimten, "harten" Papieren, nur sehr langsam, weshalb in diesem letzteren Falle der größte Teil des Firnisses an der Oberfläche eintrocknen muß, was natürlich um so mehr Zeit in Anspruch nehmen wird, je dicker die Farbschicht ist. Dabei nimmt die Trockenzeit mit der Schichtdicke unverhältnismäßig zu. Es ist daher im allgemeinen besser, mit weniger Farbe und stärkerem Druck, als mit viel Farbe und schwacher Druckspannung zu arbeiten.

Je brillanter und ausgiebiger eine Farbe ist, um so weniger braucht man, um eine bestimmte Stärke des Farbauftrages zu erreichen, wobei man den Vorteil hat, weniger Farbe verwenden zu können, und doch satte, schöne, rasch trocknende Drucke zu erzielen.

Bei Farben, welche zu langsam trocknen, pflegt man sich durch Zusatz von Sikkativen bezw. von Glanzfirnis¹) zu helfen. Da ein zu großer Zusatz an ersteren Präparaten leicht ein Steif- und Zähewerden der gemischten Farben bewirkt, soll man hierbei vorsichtig zu Werke gehen. Dieses Steifwerden tritt namentlich bei längerem Stehen der mit Sikkativ angeriebenen Farben ein, weshalb es sich empfiehlt, nur so viel Farbe mit Trockenstoff zu mischen, als man an einem Tag verdrucken kann.

Rasch trocknenden Farben werden in den Druckereien häufig Zusätze von Fetten, Schmierölen, Petroleum und dergl. gegeben. Erstere Zusätze können unter Umständen ein Durchschlagen der Farbe durch das Papier, jene von Petroleum bei Steindruckfarben ein "Tonen" und "ins Wasser gehen" gewisser Farben zur Folge haben, weshalb in diesem Falle die Verwendung von Leinöl oder dünnstem Leinölfirnis jener von Fetten vorzuziehen ist.

Beim Mehrfarbendruck kommt es zuweilen vor, daß eine Farbe von der darunter befindlichen nicht angenommen wird (die neue Farbe wird nicht oder nur teilweise abgehoben), so daß in letzterem Falle die überdruckte Farbe wie geronnen aussieht. Die Ursache dieses Verhaltens ist entweder in dem Umstande zu suchen, daß die untere Farbe bereits zu hart geworden war, als der Überdruck erfolgte, oder daß sie noch nicht genügend trocken war. Im ersteren Falle kann durch Abreiben der Drucke mit einem Tuch oder durch

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. II, S. 228.

Anwendung von, mit stärkerem Firnis geriebenen Farben zum Überdrucken Abhilfe geschaffen werden.

Nach Kast & Ehinger tritt dieser Übelstand besonders dann gern auf, wenn 1. die untere Farbe zu dick aufgetragen wurde und 2. eine Farbe, um sie geschmeidiger zu machen, zuerst mit Fett oder Petroleum verdünnt, und dann, um die Wirkung des Fettzusatzes auf das Trocknen auszugleichen, mit Sikkativ versetzt wurde, wodurch auch bei mehrfachem Übereinanderdruck der störende Speckglanz (Firnisglanz) entsteht.

## Farben für spezielle Zweeke.

#### Tondruckfarben.

Unter der Bezeichnung Tondruckfarben oder Tonfarben versteht man stark verdünnte, reine oder gebrochene Farben. Man verwendet bei ihrer Herstellung sowohl deckende weiße Farben (Kremserweiß, Zinkweiß<sup>1</sup>), als auch lasierende weiße Farben (Mischweiß, Transparin und dergl.) und reinen Leinölfirnis neben den betreffenden bunten Farbmaterialien.

Die deckenden Farben lassen die daraus gemischten Töne stumpf erscheinen und sind unter Umständen Ursache, daß eine darauf gedruckte Farbe matt wird.

Die reinsten und zugleich mattglänzenden Töne werden bei Verwendung von lasierenden weißen Farben erzielt.

#### Doppeltonfarben.

(Dittochromfarben, Encre double teinte, Duplexfarben, Metatonfarben.)

Diese Farben, welche zu Beginn dieses Jahrhunderts von der Firma Siegmund Ullmann & Co. in New York zuerst erzeugt wurden, und heute von den meisten europäischen Farbenfabriken in mehr oder weniger guter Qualität in den Handel gebracht werden, haben den Zweck, die Wirkung der durch Druck mit zwei Farben hergestellten "Duplexautotypien" mit nur einer Farbe und einem Drucke zu erreichen. Bei den Duplexautotypien wird eine, unter Umständen künstlerische Wirkung dadurch erzielt, daß man das

<sup>1)</sup> Die Verwendung von Zinkweiß zum genannten Zwecke ist aus dem Grunde nicht zu empfehlen, weil dasselbe in jenen Ausmischungen, in denen es zum Aufhellen der betreffenden bunten Farben bei Tondruck farben dient, die unangenehme Eigenschaft besitzt, bei vielen Farben die Lichtempfindlichkeit zu erhöhen.

eigentliche Bild auf einen zarten, von der Farbe des Papiers verschiedenen Ton druckt. Um den Effekt solcher Bilder mit einer einzigen Farbe hervorzubringen, stellte die obengenannte Firma Farben her, welche mit einem Firnis gerieben waren, der fettlöslichen Farbstoff gelöst enthielt. Beim Drucke mit einer solchen Farbe wird, wenn die Konsistenz und Trockenfähigkeit des verwendeten Firnisses durch richtige Wahl der Zusammensetzung eine dem Zwecke entsprechende war, der Firnis beim Liegen der Drucke infolge der Saugwirkung des Papiers an den Rändern der von der Farbe bedeckten Flächen ausfließen und das Papier entsprechend färben, wodurch der gewünschte Effekt hervorgebracht wird.

R. Rübenkamp¹) bemerkt bezüglich dieser Farben folgendes: "Nicht alle fettlöslichen Farbstoffe sind in gleicher Weise für diesen Zweck geeignet, denn es scheint, daß die Löslichkeit des Farbstoffes allein nicht genügt, um die beabsichtigte Wirkung recht intensiv hervortreten zu lassen; es gehört auch noch eine gewisse Leichtbeweglichkeit, Flüchtigkeit des Farbstoffes dazu. Die Wirkung des zweiten Tones entsteht dadurch, daß der gefärbte Firnis ein wenig ausläuft, in die, die mit Farbe bedeckte Papierstelle umgebenden Papierfasern eindringt und diese leicht anfärbt. Damit ist aber das Verhalten des Farbstoffes nicht erschöpft, vielmehr sieht man, daß er sich noch weiter auszubreiten strebt, selbst dann, wenn der Firnis schon getrocknet ist; ein Bestreben, in dem er wohl von den in jeder Farbe enthaltenen nicht trocknenden Anteilen unterstützt werden mag, das aber doch nicht allen öllöslichen Teerfarben in gleichem Maße eigen ist. Denn einerseits sehen wir, daß die Wirkung des Doppeltons nicht alsbald nach dem Drucke, sondern erst nach Stunden, meist erst einen Tag nach dem Druck auftritt und dann sich oft am zweiten und dritten Tage noch vergrößert; und andererseits finden wir die Erscheinung, daß die Doppelton gebende Teerfarbe überhaupt nicht fest mit der Illustrationsfarbe auf dem Papier eintrocknet, sondern dauernd beweglich bleibt, gewissermaßen von dem Bilde absublimiert und auf Papierblätter, die über dem Bilde liegen, übertritt, unter Umständen auch das Papier durchdringt und auf der Rückseite zutage tritt.

Auf diese Weise sind schon manche schwere Enttäuschungen entstanden, wenn ein in Kolorit und sonstiger Ausführung vortrefflich gelungenes Bild sich nicht nur als unbeständig erwies, sondern auch

<sup>1)</sup> Klimschs "Jahrb." 1903, S. 213.

durch Abgabe des in ihm befindlichen flüchtigen Farbstoffes eine ganze Auflage wertvoller Drucksachen vollständig verdarb, indem beim Übereinanderschichten der Druckbogen ein Übertreten des Farbstoffes auf andere Bogen (Abziehen) stattfand. Es sind besonders gelbe und rote Farbstoffe 1), die diese fatale Eigenschaft der Unbeständigkeit aufweisen, und gerade sie sind es, welche die wirksamsten Doppeltoneffekte horvorzubringen geeignet wären.

Es ist leicht begreiflich, daß die Farbenfabriken sich bemüht haben, diesen Übelstand zu vermeiden, und auch nach einer anderen Richtung hin, nämlich mit Rücksicht auf die Lichtbeständigkeit die Farben widerstandsfähiger zu machen.

Das letztere ist mit einer Anzahl von Farbstoffen auch recht gut gelungen, ersteres dagegen weniger. Denn es liegt in der Natur der Sache, daß eine Farbe, die weniger beweglich, flüchtig ist, auch einen weniger wirksamen Effekt geben wird.

Daß diese Farben selbstverständlich auch nicht lackierfähig sind, ist bei der Art ihrer Verwendung wohl kein besonderer Mangel."

Als ein großer Übelstand der Doppeltonfarben wird der Umstand, daß dieselben bei längerem Lagern an Auslauffähigkeit verlieren, bezeichnet (Müller in Leipzig).

Als Farbstoffe zur Herstellung von Doppeltonfarben mit schwarzer Druckfarbe empfehlen die Höchster Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning<sup>2</sup>) auf 100 Teile schwarzer Druckfarbe je nach dem gewünschten Farbton zu verwenden:

Vesuvin 2 Base, 8 Teile für braune, Chrysoidin A Base, 3 Teile für olivbraune, Auraminfarbbase, 4 Teile für gelbliche, Viktoriablau B Base, 4 Teile für blaue, Gemische von Auramin und Viktoriablau für grüne, Methylviolett 6 B und 2 B Base, 4 Teile für violette und Rhodamin B Base, 1 Teil für rötliche Doppeltöne.

#### Glanzfarben.

Glanzfarben sind Farben von strenger Konsistenz, welche rasch und glänzend auftrocknen. Sie eignen sich zum Drucke auf hartem Papier (Pergaminpapier und dergl.) und erfordern entsprechend tief geätzte Klischees.

<sup>1)</sup> Z. B. die Sudanfarbstoffe.

<sup>2) &</sup>quot;Musterdruckproben Nr. 827 über Doppeltonfarben."

Man kann solche Farben auch aus gewöhnlicher Druckfarbe in der Weise herstellen, daß man die betreffende Farbe mit Firnis und einem geeigneten Dammarlack anreibt und entsprechend Sikkativ zusetzt, um das Trocknen zu fördern

A. Albert 1) empfiehlt zur Herstellung von Glanzfarben aus gewöhnlichen Steindruckfarben einen entsprechenden Zusatz folgenden Lackes: Gleiche Teile von Mastix, Sandarak und starkem Firnis werden mäßig erhitzt; nach dem Erkalten wird je ein weiterer Teil venetianischer Terpentin und Sikkativ zugegeben. Die Farbe wird, wenn nötig, mittels Petroleum verdünnt.

#### Farben für den Druck auf Zelluloid.

Da gewöhnliche Druckfarben auf Zelluloid schlecht haften, pflegt man den Farben, welche zum genannten Zwecke verwendet zu werden bestimmt sind, Lösungsmittel für Zelluloid in entsprechender Menge zuzusetzen. Derartige Lösungsmittel sind z. B. Amylazetat, Azeton oder Nitrobenzol. Als Zusatz zu gewöhnlichen Druckfarben, welche für den Druck auf Zelluloid verwendet werden sollen, wurde auch Benzol empfohlen; dasselbe müßte aber wegen seiner Flüchtigkeit den betreffenden Farben kurz vor deren Verwendung zugesetzt werden <sup>2</sup>). Auch Essigsäureanhydrid, dessen Verwendung schon wegen der ätzenden Wirkung dieser Verbindung auf die Druckformen ausgeschlossen erscheint, wurde in Vorschlag gebracht.

Um den Schwierigkeiten des Druckes auf Zelluloid auszuweichen, wird der Druck zuweilen auf Papier oder Karton ausgeführt und dann mit dünnem, durchsichtigem Zelluloid überklebt <sup>3</sup>). Ähnliche Produkte werden auch als Ersatz für Blechdruck verwendet.

#### Bronzierende Druckfarben (Druckfarben mit Metallüster).

Zu diesen Farben gehört u. a. das Bronzeblau, welches durch direktes Erhitzen von geeigneten Sorten Berlinerblau (Preußischblau) (siehe S. 87) mit Leinöl bis zur erfolgten Firnisbildung hergestellt wird, da Berlinerblau selbst in jenen Sorten, welche an und für sich starken Metallglanz beim Reiben mit dem Fingernagel annehmen, als Druckfarbe mit Firnis in der üblichen Weise gerieben, wenig oder keinen Metallglanz aufweist. Aus Holzfarben (Haematoxylin) werden gleichfalls bronzierende Farben erhalten (siehe S. 119).

<sup>1) &</sup>quot;Techn. Führer durch die Reproduktionsverfahren", S. 92.

<sup>2) &</sup>quot;Freie Künste" 1907, S. 287.

<sup>3) &</sup>quot;Graph. Revue Oester.-Ung." 1911, S. 171.

In neuester Zeit verwenden verschiedene Farbenfabriken zur Herstellung von Druckfarben, welche mit Metallüster auftrocknen, Teerfarbstoffe, so bringt z.B. die Firma Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a.M. als "Bronzeblau B in Stücken" einen Pigmentfarbstoff aus Phenylrosanilinsulfosäure und als "Bronzebraun R in Stücken" einen kupferhaltigen Naphtholazofarbstoff in den Handel, welche Farben mit Firnis gerieben sehr hübsche Effekte ergeben 1).

#### Farben für den Prägedruck.

Farben für den Prägedruck von Monogrammen und dergl. werden nach Angabe der "Freien Künste" 2) durch Reiben der betreffenden Pigmente mit Dammarlack gewonnen. Weiß deckt aber in diesem Falle nicht; man reibt es deshalb mit Gummilösung. (Golduntergrundfarbe für Prägedruck siehe S. 216.)

#### Farben für Blechdruck.

Von einer Farbe, welche für den genannten Zweck verwendet werden soll, verlangt man folgende Eigenschaften:

- 1. Sie soll auf Blech verdruckt leicht und vollkommen trocknen.
- 2. Sie muß ein Erhitzen auf höhere Temperaturen, wie selbes in den Trocken- und Lackieröfen mit den bedruckten Gegenständen vorgenommen wird, vertragen, ohne flüchtig zu werden oder die Nuance zu verändern. Diese Temperaturen betragen meistens 70 bis 80 °C, keinesfalls steigt die Temperatur aber über 140 °C.
- 3. Soll die betreffende Farbe durch heißes Wasser keine Veränderung erleiden.

Farben, welche diesen Anforderungen entsprechen, werden von verschiedenen Farbenfabriken in sehr guten Qualitäten in den Handel gebracht. Als Pigmente zur Herstellung von Blechdruckfarben eignen sich u. a. Zinnober, Celosialack, Echtrot 2 (Kast & Ehinger), Krapplack, Miloriblau, Orientblau, Nachtgrün, Seidengrün, Chromgelb, diverse Erdfarben, Indischgelb, Kremserweiß und Schneeweiß.

#### Seheekfarben.

Unter dieser Bezeichnung versteht man Druckfarben, welche zuweilen zur Herstellung des Guillochedruckes bei Wertpapieren, Schecks und dergl. verwendet werden und deren Körperfarben durch

<sup>1) &</sup>quot;Ratgeber f. d. gesamte Farbenindustrie" 1899, Nr. 2.

<sup>2) 1907,</sup> S. 270.

die zur Zerstörung der Tintenschrift gewöhnlich benutzten Chemikalien (Säuren, Chlorwasser, Javellesche Lauge und dergl.) zerstört werden oder mindestens so empfindlich sind, daß sie durch diese Chemikalien starke Veränderungen erleiden. Derartige Farben werden mit Firnis gerieben sowohl für Buch-, als auch für Steindruckzwecke von verschiedenen Druckfarbenfabriken hergestellt<sup>1</sup>).

#### Vordruckfarben (Mordantfarben) für Bronzedruck.

Unter dieser Bezeichnung versteht man Druckfarben, welche den Untergrund für die Bronzeschicht beim Bronzedruck bilden. Derartige Farben müssen den Nuancen der aufzustäubenden Bronzen angepaßt sein, und ist deren Zusammensetzung auch von der Oberfläche des zu bedruckenden Papiers insofern abhängig, als für saugende Papiere andere Eigenschaften der Farbe erwünscht erscheinen als für harte, nicht saugende Papiere. Als Farbkörper sind Farben zu verwenden, welche keine oxydierenden Eigenschaften und eine gewisse Lichtechtheit besitzen, außerdem sind Chromigelb, Neapelgelb und Bleiweiß zu vermeiden. Für Golddruck sind Ockerfarben, Terra di Siena und dergl. am geeignetsten. Für Steindruckzwecke sollen die Untergrundfarben kurz gerieben werden.

Bei Verwendung normal saugender Papiere genügt für den Gold- oder Kupferbronzedruck eine gelbe oder hellbraune Farbe von strenger Beschaffenheit; man erhält eine solche Farbe durch Mischen von 2 Teilen gelber mit 1 Teil brauner Firnisfarbe und etwa 1 bis 2 Teilen eines Farbenzusatzmittels, wie selbe von den Fabriken zum Geschmeidigmachen der Farben in den Handel gebracht werden. Um das gute Trocknen dieser Farbe und entsprechende Klebekraft zu erzielen, wird dem obigen Quantum Farbe 1/2 Teil Kopallack und <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Teil Sikkativ zugesetzt. Bei gestrichenen bezw. stark saugfähigen Papieren ist es vorteilhaft, 1/2 Teil Sikkativ mehr zuzugeben. K. G. Junge<sup>2</sup>). Bei Benutzung von Chromodruckpapier werden als Zusätze zu normalen Druckfarben für Bronzedruck venetianischer Terpentin, strenger Firnis und dickflüssiges Sikkativ empfohlen. Für den Druck auf steingeglätteten oder lackierten Papieren soll die Druckfarbe mittlere Konsistenz und Klebekraft haben und darf nicht zu lange trocknen. Als Untergrund für Silber verwendet man Miloriblau oder blauen Lack und Mischweiß mit etwas Siena ge-

<sup>1) &</sup>quot;Allgem. Anz. f. Druckereien" 1905, S. 387.

<sup>2)</sup> Klimschs "Jahrb." 1912, S. 79.

brochen, ebenso für blaue Bronzefarbe (gefärbte Zinnlegierung). Bei Blattmetallersatz wird der Farbe vorteilhaft Wachs zugesetzt, um beim nachträglichen Satinieren lebhafteren Glanz zu erzielen. Soll die Goldunterdruckfarbe, welche oben beschrieben wurde, für Prägedruck verwendet werden, so setzt man derselben 1 Teil eines Gemenges von 50 g Wachs, 200 g venetianischem Terpentin und 100 g Kanadabalsam zu  $^{\rm 1}$ ).

Zum Bedrucken (Überdruck) von Bronzedruck verwendet man kompakte Farben, am besten ganz wenig verdünnte Teigfarben, und zwar Deckfarben. In diesem Falle sollen als Untergrundfarben für den Bronze- oder Blattgolddruck solche benutzt werden, denen Wachsfirnis 2) zugesetzt wurde.

#### Staubfarben, Puderfarben.

Diese Farben sind keine eigentlichen Druckfarben im reinen Sinne des Wortes, da sie nicht mit Firnis gerieben und nicht verdruckt werden, sondern Farben, denen die Bezeichnung Druckfarben nur insofern gebührt, als sie, auf die mit Firnis oder Vordruckfarbe hergestellten Drucke aufgestaubt, mit diesen Materialien die Farbe bilden, welche der Druck aufweist.

Bei Verwendung von Firnis als Vordruckfarbe kommen hauptsächlich harte Mineralfarben, gewisse Farben für keramische Zwecke, welche sich schwer verdrucken lassen, und dergl. in Betracht<sup>3</sup>). Die Verwendung eines Pigmentes als Staubfarbe verlangt eine sehr feine Verteilung. Nach dem D. R. P. des Ernst Oeser in Berlin werden Staubfarben unter Verwendung von Mineralfarben oder Farblacken als Pigmente in der Weise hergestellt, daß man Hausenblase und Albumin in Wasser löst, dieser Lösung Glyzerin zusetzt, worauf die betreffenden feinst gepulverten Pigmente, z. B. Chromgelb, Zinnober, Zinkweiß, Berlinerblau, Krapplack usw., mit dieser Lösung innig verrieben werden, worauf die Masse getrocknet und pulverisiert wird. Diese Staubfarben sollen den Vorteil haben, sehr gut auf der Firnisschicht zu haften und das Abfärben der Drucke zu verhindern.

<sup>1)</sup> Klimschs "Jahrb." 1904, S. 118, 1912, S. 81.

<sup>2)</sup> E. Valenta, "Die Rohstoffe der graph. Druckgewerbe", Bd. II, S. 67, siehe auch S. 181; ferner A. Albert, "Techn. Führer durch die Reproduktionsverfahren", S. 42.

<sup>3)</sup> Klimschs "Jahrb." 1904, S. 125.

Zu den Staubfarben gehören auch die Bronzefarben, ferner die Brokatfarben, Wollstaub, Glastau und dergl. 1), auch keramische Farben (siehe S. 219) werden als Puderfarben verwendet.

Die Bronzefarben als solche wurden S. 100 beschrieben. Es soll deshalb an dieser Stelle nur einiges über die Behandlung dieses Materials als Staubfarben erwähnt werden.

Das Bronzieren der mit einer entsprechend gewählten Untergrundfarbe bezw. mit Firnis<sup>2</sup>) vorgedruckten Papiere erfordert eine sehr sachgemäße Durchführung, wenn das Resultat ein gutes sein soll.

Es ist nicht gut, alle Papiersorten mit einer Bronzesorte zu bronzieren.

Ist die Bronze grobkörnig, klumpig, enthält sie zu viel Fett oder nimmt man ungeeignetes Material zum Aufstäuben, so wird beim leisesten Druck mit der Hand oder den Auftragwalzen das Papier einen dunklen Ton zeigen. Dies tritt insbesondere leicht bei Kreidepapier auf. Man verwende daher feinstkörnige, möglichst fettfreie Bronze für Chromopapier, und halte die Aufstäuber in weichem, sauberem Zustand. Wischwasserzusätze beim Steindruck sind zu vermeiden. Satter Bronzeauftrag ist von guter Wirkung.

Das Auftragen des Bronzestaubes geschieht entweder mit der Hand oder mittels der "Bronziermaschine".

Wegen der schädlichen Wirkungen des Bronzestaubes ist die Verwendung von Respiratoren beim Bronzieren mit der Hand notwendig und überdies die größte Reinlichkeit zu beobachten; auf keinen Fall aber sollte man kränkliche Personen oder Frauen zu solchen Arbeiten verwenden. Das gesundheitsschädliche feine Stäuben der Bronze, welches durch Verwendung von Bronziermaschinen vermieden werden kann, läßt sich auch bei der Handarbeit sehr beschränken.

Um rationell beim Bronzieren mit der Maschine zu arbeiten, muß man die einmal durch die Bronziermaschine gegangene Bronze noch einmal verwenden. Diese Bronze ist meist nur entstaubt und grobkörniger geworden. Man nehme eine bessere Sorte als Zusatz und schüttle beides in einer gut schließenden Blechbüchse tüchtig durcheinander. Der Staub der neu zugesetzten Bronze verbindet sich mit der entstaubten, und die so entstandene Mischung verarbeitet sich viel ruhiger.

<sup>1)</sup> Klimschs "Jahrb." 1904, S. 126.

<sup>2)</sup> Siehe E. Valenta, "Rohstoffe d. graph. Druckgewerbe", I. Bd., S. 181.

Brokatfarben sind Staubfarben, welche gewöhnlich aus gepulvertem Glimmer hergestellt werden (Gold-, Silberbrokatfarbe).

Zur Herstellung von Brokatfarben für Chromolithographie behandelt R. Lindhorst<sup>1</sup>) Perlmutter und dergl. mit heißer Alkalilösung unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck oder mit heißem Wasser oder heißer Salzlösung unter erhöhtem Druck oder mit überhitztem Dampf und zerkleinert das Produkt zwischen Walzen. — Man erhält ein in allen Farben schillerndes feines Pulver, welches sich zum angegebenen Zwecke gut verwenden lassen soll. Ein anderes Patent<sup>2</sup>) hat die Herstellung von Farben zum Gegenstande, welche Bronzepulver und Glimmerpulver nebst Leim oder einem anderen geeigneten Bindemittel und verschiedene Anilinfarben enthalten.

#### Druckfertige Bronzesarben, Satinfarben.

Da die Herstellung von Bronzedrucken auf dem Wege des Vordruckens mit Mordantfarben und Einstäuben der Drucke mit Bronzestaub eine sehr heikle Arbeit ist und wegen der Giftigkeit des Bronzestaubes die Anwendung von Bronziermaschinen nötig macht, wurde zu wiederholten Malen versucht, mit Firnis geriebene Bronzefarben herzustellen. Heute werden von verschiedenen Fabriken geriebene Bronzefarben, welche einen Ersatz für das unter Umständen recht lästige und zeitraubende Bronzieren bieten sollen, in den Handel gebracht; einen wirklichen Ersatz bieten diese Farben aber nicht, da es nicht möglich ist, mit denselben jene Resultate zu erzielen, welche beim Bronzieren erreicht werden. Für Buchdruckzwecke lassen sich diese Farben, wenn damit größere Flächen bedruckt werden sollen, bei langsamem Gang der Maschine für diverse Arbeiten, namentlich bei farbigen, matt gestrichenen Papieren, derben Schriften und Zeichnungen verwenden; für feine Linien, Autotypiedruck, zartere Holzschnitte und dergl. sind diese Farben nicht geeignet.

Satinfarben von Jänecke & Schneemann und Atlasfarben von Kast & Ehinger waren Druckfarben für Buchdruck, welche einen atlasartigen Glanz der Druckschichten bewirkten<sup>3</sup>), über deren Zusammensetzung aber nichts Näheres bekannt ist.

D. R. P. Nr. 194179 (13. Januar 1908); "Chem. Zentralbl." 1908 (I), S. 1116.

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 83121, A. Schelfhoudt.

<sup>3)</sup> Eders "Jahrb." f. 1899, S. 616.

#### Keramische Farben 1).

Unter keramischen Farben versteht man Farben von glasartiger Zusammensetzung, welche, mit Firnis entsprechend gerieben, verdruckt, auf den damit zu verzierenden Gegenstand übertragen oder auf eine mit Firnis bedruckte Fläche aufgestäubt werden (Puderfarben) und erst beim Einbrennen in Muffelöfen die richtige Farbe durch Bildung gefärbter Glasflüsse annehmen.

Es sind sämtlich Mineralsubstanzen, welche aus einem färbenden Metalloxyd und dem Flußmittel (Versatz) bestehen. Auf 1 Teil Oxyd kommen gewöhnlich 5 bis 10 Teile dieses letzteren.

Rote und violette Farben. Als Material, welches die Herstellung von purpurroten und violetten Tönen gestattet, ist der Goldpurpur zu erwähnen.

Derselbe wird durch Zufügen einer Zinnchlorürlösung zu einer Lösung von Chlorgold unter bestimmten Bedingungen erhalten und dürfte aus einem Gemenge von äußerst fein verteiltem Gold und dem Hydrogel der Zinnsäure bestehen.

Goldpurpur liefert die prachtvollste rote Emaillefarbe.

Silberzusatz (in Form von Karbonat) zu obiger Farbe bewirkt eine purpurrote Färbung der Schmelze. Um mit dieser Purpurfarbe ein schönes Rotviolett zu erzielen, ist es notwendig, entsprechende Mengen von Fluß zuzusetzen.

Ein ausgesprochenes Violett erhält man durch Mischen von Goldpurpurfarbe mit Blau (Kobaltoxydfarbe). Die normale Farbe enthält diese Bestandteile im Verhältnis von 2:5.

Blaue Farben für keramische Zwecke werden ausschließlich mit Kobaltoxyd hergestellt, welches nur in reinstem Zustande verwendet werden sollte, da Verunreinigungen sofort eine Veränderung der Nuance und Trübung der Farbe herbeiführen. Für Dunkelblau wird 1 Teil Kobaltoxyd auf 6 Teile Versatz genommen; ein helles Blau erfordert Verdünnungen bis 1:10.

Kobaltblau kann mit allen anderen keramischen Farben gemischt werden.

Grüne Farben. Bei diesen spielt die Hauptrolle das Chromoxyd, welches mit verschiedenen Zusätzen versehen die verschiedenen Grünnuanen liefert.

<sup>1)</sup> Siehe Klimschs "Jahrb." 1910, S. 168: C. Falk, "Der keramische Buntdruck", ferner die Schriften über Photokeramik von Liesegang, Fleck u. a.

Gelbe Farben. Für die Herstellung der gelben Farben werden Antimonoxyd, Uranoxyd und Bleichromat als färbende Bestandteile verwendet. Bleichromat eignet sich nicht für Mischfarben, liefert aber ein schönes Gelb, es wird für keramischen Buntdruck kaum angewandt. Antimonoxyd in Form von Kaliumantimonat gibt reine und feurige Töne. Derartige Farben enthalten außer dem Antimonsalz Zinn- und Zinkoxyd und Fluß. Goldgelbe Farben werden mit Uranoxyd und einem Zusatz von Eisenoxyd erhalten. Uranoxyd für sich als färbendes Prinzip verwendet, liefert ein sehr reines schönes Gelb; es ist nicht mit allen Farben mischbar, wohl aber mit Purpur und Violett.

Als ein verschiedene Farben lieferndes Oxyd ist das Eisenoxyd zu erwähnen, es ist eines der am meisten verwendeten Oxyde in der keramischen Farbindustrie, da mit denselben Farben von Rot durch Rotgelb bis Braun und Schwarz hergestellt werden können, außerdem dient es zum Rotnuancieren von Gelb (siehe oben), sowie zum Abstumpfen von reinen Farben. Der Farbton, welcher mit Eisenoxyd erzielt wird, hängt von der Temperatur des Brennens ab. Rot kann man bei Temperaturen von nicht über 1000 °C erhalten.

Die braunen Farben enthalten gleichfalls als farbebildenden Bestandteil Eisenoxyd. Ein solches Braun kann bereits bei heftiger Glühhitze erhalten werden.

Schwere braune Töne lassen sich durch Zusatz von etwas Dunkelblau oder Schwarz zur braunen Farbe erzielen, beim Zusatz von Blau oder Grün, behufs Erzielung dunkler brauner Töne, ist Vorsicht wegen des Reißens geboten.

Die grauen Farben werden mit Kobaltoxyd, Eisenoxyd und in manchen Fällen mit Manganoxyd hergestellt. Gleiche Teile Oxyd und Versatz ergeben Schwarz. Es muß daher, um ein Grau zu erhalten, entsprechend mehr Versatz genommen werden (bis zu 10 Teilen und darüber).

Von großer Bedeutung bei der Herstellung der keramischen Farben ist das Flußmittel, der sogen. "Fluß" oder Versatz. Derselbe hat den Zweck, die Farbe zu verdünnen oder sie leichter zum Schmelzen zu bringen. Er schmilzt im Brande und bringt die einzelnen, feinstverteilten Farbkörperchen, indem er sie umgibt, zur vollen Entfaltung der Farbe.

Der Fluß ist ein Bleiglas, welches durch Schmelzen von Minium mit Quarzsand und Borax hergestellt wird, wobei der Schmelzpunkt des Flusses von dem Verhältnis der Bestandteile abhängig ist. Das entsprechende Flußmittel bildet einen Bestandteil der käuflichen keramischen Farben, weshalb es gewöhnlich nicht nötig ist, diesen Farben Fluß zuzusetzen.

C. Falk (a. a. O.) empfiehlt für den Fall, daß eine Farbe zu dunkel ausgefallen wäre, dies durch Überdrucken mit Fluß, welcher einen kleinen Zusatz einer entsprechenden Farbe erhalten hat, auszugleichen. Z. B. Purpurrosen seien zu tiefrot gedruckt worden, durch das Überdrucken mit Fluß würden dieselben zu blau werden, weshalb man in diesem Falle dem Fluß einen Teil eines feurigen Karmins beimengt usw.

Bezüglich der Herstellungen von Mischfarben für keramische Druckzwecke ist es vor allem nötig, daß der Drucker die Schmelzpunkte der zu mischenden Farbpulver kenne, welche keine zu großen Differenzen aufweisen dürfen. Die Mischung von Violett mit Purpur oder Blau kann vorgenommen werden, ohne daß ein "Reißen" der Farbe zu befürchten wäre. Zum Abstumpfen des Tones dient Grau.

Rot kann mit Braun, Gelb oder Schwarz jeder Art gemischt werden. Zum Abstumpfen dient Grau, zuweilen auch Grün oder Blau. Grau kann fast mit allen Farben nuanciert werden.

Blau kann mit Gelb gemischt werden, doch soll in dieser Mischung stets das Gelb quantitativ stärker vertreten sein.

Gelb kann mit fast allen Farben gemischt werden.

Von Wichtigkeit bei der Herstellung geriebener Druckfarben für keramische Zwecke, sowie des Vordruckes, wenn Staubfarben verwendet werden sollen, ist der Firnis. Der für diesen Zweck geeignete "keramische" Firnis muß frei von färbenden Metalloxyden, insbesondere Eisenoxyd sein, und soll überhaupt möglichst aschenfrei sein.

Bei Herstellung von keramischem Firnis wird auch bleihaltiger Firnis verwendet, welcher durch Zusatz von Mennige beim Kochen des Leinöles erhalten wird. Schmidt-Kusseker & Comp. 1) stellen einen Druckfirnis für keramische Zwecke bezw. Druckfarben in der Weise her, daß sie gleiche Teile Minium und Leinöl bis zur Sättigung des letzteren kochen, der Masse die zur Verdünnung nötigen Materialien (fettes Öl, Lavendel-, Anis-, Nelkenöl und dergl.) zusetzen, sodann die Farben einrühren und so lange kochen lassen, bis dieselben gleichmäßig verteilt sind.

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 229192.

Der Druck erfolgt in den meisten Fällen auf sogen. "Metachromatyppapier" (Metapapier, Duplexpapier, Abziehbilderpapier, Hautpapier), worunter man ein gestrichenes, mit einer wasserlöslichen Schicht versehenes Papier versteht¹), welches das Übertragen des Druckes auf die mit demselben zu bedeckende Fläche ermöglicht.

Am geeignetsten für Porzellan sind dünne Abziehpapiere, welche sich den betreffenden Flächen gut anschmiegen. Was den Druck anbelangt, so kommen die dunkelsten Farben bezw. die Puderfarben zuerst. Der Grund hierfür liegt in dem Umstand, daß nach einer gedruckten Farbe Puderfarbe nicht mehr aufgebracht werden kann, ohne daß die darunter befindliche Farbe "fängt".

Zu beachten ist ferner, daß jene Farbe, welche am reinsten im Dekor auftritt, zuletzt gepudert wird. Ist eine besonders tiefe Farbe im Dekor, so rangiert diese nie nach Grün, nach derselben kommt eventuell Dunkelblau oder Violett, dann Purpur oder Karmin, welche beiden letzteren Farben durch Pudern stets zuletzt aufzubringen sind. Nach dem Druck der Puderfarben kommen die Druckfarben in beliebiger Reihenfolge.

Farben, welche nach dem Druck gepudert werden müssen, sind Weiß, Schwarz, Dunkelbraun, Dunkelblau und Purpur, während die übrigen bei sachgemäßer Behandlung nicht nachträglich gepudert zu werden brauchen, Farben für Schwachbrand ausgenommen<sup>2</sup>).

Um zu verhindern, daß der Grund des Metapapieres die aufzupudernden Schmelzfarben annimmt, empfiehlt es sich, sämtliche Puderfarben mit frischer Milch vorher gut zu verreiben und hierauf zu trocknen. Dasselbe gilt auch für die keramischen Pigmente für Druckfarben, um eine bessere Deckung zu erzielen. Letztere sollen außerdem in nicht zu strengem keramischen Mittelfirnis sehr fein gerieben und mit einem dünnen keramischen Firnis druckfähig gemacht werden. Auch ist zu empfehlen, die bedruckten, zu pudernden Bogen vor dem Pudern 10 bis 20 Minuten liegen zu lassen. Durch die Verwendung von Puderfarben wird eine so kräftige Deckung erzielt, wie dieselbe sonst nur durch zwei- bis dreimaliges Überdrucken ein und derselben Farbe erhalten werden kann. Damit im keramischen Steindruck bei Handpressendruck kein Gummi am Stein haften bleibt, soll der Stein vor jedem Abzug

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. I, S. 143.

<sup>2)</sup> Nach "Allgem. Anz. f. Druckereien" 1905, S. 431, siehe auch 1184.

mittels Windfahne trockengefächelt werden. Viele Drucker suchen diese Arbeit dadurch zu ersparen, daß sie dem Wischwasser Kleisterlösung zusetzen.

#### Kopierdruckfarben.

Kopierdruckfarben (Kopierfarben) sind Druckfarben, welche eine trockene, sich unter normaler Behandlung beim Anfassen, Übereinanderlegen und Reiben der Bogen aufeinander nicht verwischende Schrift ergeben, die geeignet ist, nach beliebig langer Zeit durch direktes Abziehen sauber und ohne viel Schwierigkeiten auf ein anderes gefeuchtetes Papierblatt übertragen zu werden (R. Rübenkamp¹)).

Bei den Kopierdruckfarben ist es weniger der Farbstoff, der das charakteristische Moment darstellt, als das Bindemittel. Das Bindemittel muß seine leichte Löslichkeit, nachdem der Druck getrocknet ist, dauernd beibehalten, billig, leicht zu beschaffen und bequem anwendbar sein.

Man nimmt Wasser als Lösungsmittel für den Farbstoff und verwendet auch für die Kopierfarbe ein Bindemittel, das in Wasser löslich ist. Dazu würde sich, nach Rübenkamp (a. a. O.), eine ganze Reihe von Stoffen eignen, Leim, Dextrin, Stärke, Zucker, Gummiarabikum, Pflanzenschleim, selbst anorganische Salze. Solche Stoffe, in geeigneter Mischung in Wasser gelöst und mit Farbstoffen und Glyzerin gemischt, geben eine verdruckbare, flüssige Farbmasse, die auf Papier auftrocknet und, mit Wasser behandelt, sich wieder auflöst.

Um die für die Verdruckbarkeit nötige Zähigkeit zu erzielen, hat man aus dem angedeuteten Material das geeignetste ausgewählt, und bereitet durch Zusammenlösen von festen und flüssigen Stoffen eine Art von "wasserlöslichem Druckfirnis", der nicht nur in der Büchse dauernd druckfertig bleibt, sondern gleichzeitig den Farbstoff in Lösung bringt, wodurch die Kopierfähigkeit erleichtert wird.

Firnisse mischen sich nicht mit Wasser, alle beim Kopierdruck gebrauchten Dinge: Schrift, Walzen, Farbteller oder Kasten, müssen daher auf das sorgfältigste gereinigt sein, und zwar die Schrift zuletzt durch Abwaschen mit Lauge und gründliches Nachspülen mit reinem Wasser. Nur wenn die Typen, Farbteller oder Kästen tadellos von allen fettigen Farbresten usw. gereinigt sind, läßt sich ein guter Druck zustande bringen.

<sup>1)</sup> Klimschs "Jahrb." 1907/08, S. 243.

Was den Druck mit Kopierfarben anbelangt, so spielen dabei in erster Linie die Walzen eine besondere Rolle. Die zu Walzen ausgegossene Walzenmasse¹) bleibt gegen Wasser empfindlich, und es ist daher leicht begreiflich, daß die wasserhaltige und wasserlösliche Kopierfarbe eine entsprechende Wirkung auf die Walzenmasse ausüben kann. Dazu kommt, daß sowohl die Masse, als auch die Kopierfarbe Glyzerin enthält.

Es empfiehlt sich deshalb, beim Kopierfarbendruck Walzen zu verwenden, die ihre Wasserempfindlichkeit mehr oder minder eingebüßt haben Man nimmt daher zu diesem Zwecke vorteilhaft Walzen, welche bereits einige Zeit zum Druck von schwarzen oder bunten Farben gedient haben. Solche Walzen sind oberflächlich mit einer dünnen Fettschicht, die aus den Ölfarben herrührt, überzogen und auch an der Luft einigermaßen fest und weniger durchlässig geworden, so daß sie also gerade jene Eigenschaften angenommen haben, die für den Kopierdruck wünschenswert erscheinen.

Zum Waschen der Walzen, welche zum Kopierdruck verwendet worden sind, nimmt man am besten Wasser, dem man etwa 5  $^0$ / $_0$  Glyzerin und etwas reinen Spiritus zugesetzt hat. Das Waschen muß schnell und vorsichtig geschehen, und man tut gut, die Walzen, wenn sie gewaschen sind, mit einem, mit reinem Spiritus getränkten, nicht fasernden Tuch nachzuwischen.

Bezüglich der Aufbewahrung von Kopierfarben ist es wichtig, daß die Farbe immer sehr gut verschlossen gehalten wird, nicht nur, um das Hineingelangen von Verunreinigungen zu verhüten, sondern auch, um ein Eindicken der Farbe zu vermeiden; ein gänzliches Eintrocknen, wie bei Ölfarben, kann bei den Kopierdruckfarben, wegen des Gehaltes an Glyzerin, nicht eintreten. warmer Aufbewahrungsort wird das Eindicken der Farbe natürlich befördern, aber auch Kälte ist zu vermeiden, da beim Gefrieren die Farbe grieselig oder schlecht verdruckbar wird. Steht Kopierfarbe unverschlossen an einem feuchten, warmen Ort, so nimmt sie Wasser auf und wird dünnflüssiger. Um eine solche durch Feuchtigkeit dünngewordene Kopierdruckfarbe wieder brauchbar zu machen, verdampft man das überschüssige Wasser durch vorsichtiges Erwärmen der Farbe in einer flachen Porzellanschale unter Umrühren, bis man die richtige Konzentration erreicht hat. Das Abdampfen geschieht am besten in einem Wasserbad mit Salzlösung oder mittels

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. II, S. 91.

indirekten Dampfes. Eventuell muß die Farbe, wenn sie bei dieser Prozedur grieselig geworden sein sollte, mit der Walze gut verrieben werden 1). Etwas eingedickte Kopierfarbe kann man mit einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Glyzerin, das unter gelinder Erwärmung und Umrühren in kleinen Mengen zugesetzt wird, wieder verdruckbar machen. Auch kann man die Walzen mit einer solchen Mischung besprengen, wenn beim Arbeiten die Farbe an Verdruckbarkeit nachläßt.

Kopierdruckfarben können in allen Farbentönen hergestellt werden, am häufigsten wird Violett verwendet, was seinen Grund in dem Umstande hat, daß der gewöhnlich benutzte violette Farbstoff (Methylviolett) einer der ausgiebigsten und am besten löslichen, daher am leichtesten kopierbaren ist. Am wenigsten eignet sich die schwarze, in derselben Farbe kopierende Kopierfarbe. Der hierzu benutzte wasserlösliche Teerfarbstoff büßt seine Löslichkeit nach einiger Zeit fast gänzlich ein und die Kopierfähigkeit des Druckes wird daher immer mangelhafter. Man stellt deshalb heute schwarzdruckende Kopierfarben her, welche bunt, violett, blau, grün usw. kopieren und tadellos haltbar sind. Kopierfarben, welche in einer anderen Farbe kopieren als jene, in der sie drucken, nennt man auch Vexierfarben. Der Originaldruck behält bei Verwendung derselben auch nach dem Kopieren seine Farbe 2).

Für Kopierdruckzwecke bestimmtes Papier<sup>3</sup>) soll gut geleimt und gut satiniert sein, da es sonst zu viel Farbe aufsaugt und keine scharfen Kopien erhalten werden. Wenn nach langem Liegen der Drucke Kopien hergestellt werden sollen, ist es nötig, das Kopierpapier feuchter zu halten und den Druck länger in der Presse zu lassen.

Zur Herstellung kopierfähiger Drucke mittels Steindruckes kann man auch in der Weise vorgehen, daß man die mittels einer beliebigen strengen Steindruckfarbe hergestellten Drucke mit einem aus feinst gepulverten wasserlöslichen Teerfarben bestehenden Pulver einstaubt. Ein derartiges Verfahren rührt von Klimsch<sup>4</sup>) in Frankfurt a. M. her, welcher auch das "Kopierpulver" zum Einstauben in den Handel brachte. A. W. Unger verwendete dasselbe Prinzip zur Herstellung kopierbarer Drucke für Abklatsche auf den Stein im Jahre 1901<sup>5</sup>).

<sup>1) &</sup>quot;Allgem. Anz. f. Druckereien" 1906, S. 1266.

<sup>2) &</sup>quot;Allgem. Anz. f. Druckereien" 1904, S. 1335.

<sup>3)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. I, S. 122.

<sup>4)</sup> Eders "Jahrb. f. Photogr. für 1903", S. 625.

<sup>5)</sup> Ebenda S. 626; vergl. "Photogr. Korresp." 1901, S. 83.

## Untersuchung von Druckfarben.

Bei Untersuchung von Druckfarben sowie von den für ihre Herstellung bestimmten Pigmenten kommen sowohl physikalische als auch chemische Methoden zur Anwendung.

## Physikalische Prüfung.

Dieselbe kann sich auf folgende Punkte erstrecken:

- 1. Feinheit des Pigmentes und gleichmäßige Verteilung desselben im Firnis (bei geriebenen Druckfarben),
- 2. Bestimmung der Farbnuance,
- 3. Lichtechtheit,
- 4. Wasserechtheit.
- 5. Spritechtheit,
- 6. Ölechtheit,
- 7. Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur,
- 8. Wärmebeständigkeit,
- 9. Deckvermögen,
- 10. Färbevermögen, Ausgiebigkeit,
- 11. Verdruckbarkeit und Trockenvermögen.

Es ist selbstverständlich, daß von diesen elf Punkten bei den verschiedenen Druckfarben nicht alle, bei einzelnen sogar nur wenige derselben in Betracht kommen. So wird man z. B. von einer Farbe, welche für sehr billige Druckerzeugnisse, von denen keine lange Haltbarkeit verlangt wird, bestimmt ist, auf die meisten Punkte verzichten, und es käme nur die Ausgiebigkeit, die Verdruckbarkeit und der Farbenton in Betracht. Bei Farben, welche für kostspielige Erzeugnisse der graphischen Industrie bestimmt sind (künstlerische Mehrfarbendrucke, mehrfarbige Kombinationsdrucke, Farbenkupferdrucke), kommen die meisten der angeführten Punkte in Betracht. Die Wasserechtheit spielt bei Licht- und Steindruckfarben eine bedeutende Rolle, die Wärmebeständigkeit bei Blechdruckfarben usw.

#### Feinheit des Pigmentes und Verteilung desselben im Firnis bei geriebenen Druckfarben.

Was den ersten Punkt anbelangt, so wurde derselbe bereits mehrmals besprochen. Die Prüfung trockener Druckfarben auf Feinheit und Gleichmäßigkeit des Farbkornes wird am einfachsten mittels des Mikroskops vorgenommen.

Bei der Untersuchung geriebener Druckfarben auf gleichmäßige Verteilung und Feinheit geht man in der S. 204 beschriebenen Weise vor.

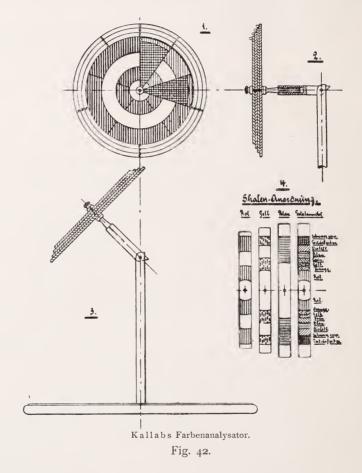
#### Ermittlung der Farbnuance.

Wenn von einer Druckfarbe eine bestimmte Farbe verlangt wird, ist es gewöhnlich Sache der Farbenfabrik, welche die Druckfarbe liefert, die Farbe mustergemäß zu liefern. Um zu konstatieren, daß dies wirklich der Fall ist, genügt ein Vergleich der Musterfarbe, in verschieden starker Schicht auf Papier verdruckt, mit der ebenso behandelten gelieferten Druckfarbe, wobei man am besten die von mir bei Besprechung der Prüfung auf Lichtechtheit (siehe S. 235) beschriebene Druckform und desgleichen das Druckverfahren zur Anwendung bringt.

Unter Umständen ist es aber zweckmäßig oder erwünscht, die Zusammensetzung einer Mischfarbe aus den Grundfarben und eventuell Schwarz ziffernmäßig festzulegen, in welchem Falle man mehrere Wege einschlagen kann. So gibt uns z.B. die spektrale Zusammensetzung bezw. die Ermittlung des Absorptionsspektrums einer Druckfarbe ein charakteristisches Bild der Farbnuance und kann zur ziffernmäßigen Festlegung der Zusammensetzung benutzt werden. Einfacher erreicht man dieses Ziel mit Hilfe von Apparaten, welche gestatten, aus den Grundfarben durch subtraktive Mischung Farben herzustellen, welche mit der betreffenden Farbe verglichen werden können. Solche Apparate sind u. a. das Aronsche "Chromoskop", der Farbenanalysator von Kallab und der neue Farbenprüfer von Klemperer und Loewe, welch letzterer Apparat eine verbesserte, handlichere Form des Kallabschen Farbenanalysators darstellt.

Arons Chromoskop enthält senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten, welche im polarisierten Licht sehr schöne Mischfarben geben. Eine solche Quarzplatte liefert beim Drehen des Analysators alle möglichen Farbentöne, welche durch bestimmte Zahlen (Dicke der Quarzplatte und Drehungswinkel des Nikolschen Prismas) leicht festzulegen sind und zur ziffernmäßigen Festlegung eines Farbentones benutzt werden können 1).

"Der in Fig. 42 abgebildete Kallabsche Farbenanalysator<sup>2</sup>) besteht aus drei um eine gemeinsame Achse drehbaren, verschieden



großen, durchsichtigen Scheiben. Jede dieser Scheiben zeigt in Sektoren eines Ringes Helligkeitsabstufungen einer gesättigten primären Farbe. Es gibt also eine Blau-, eine Gelb- und eine Rotscheibe. Die

<sup>1) &</sup>quot;Ann. Phys." 1910, Bd. 33, S. 799.

<sup>2)</sup> Beschreibung nach der dem Apparate beigegebenen Gebrauchsanweisung; siehe ferner "Techn. Mitteil. f. Malerei" 1912, Bd. 28, S. 116, und "Chem.-Ztg." 1912, Bd. 36, S. 853.

Abstufungen sind an der Scheibenperipherie mit 1 bis 5 bezw. 10 bezeichnet, wobei 1 die hellste, 5 bezw. 10 die dunkelste Abstufung einer gesättigten Grundfarbe bezeichnet (Abb. 1 der Fig. 42 zeigt einen Apparat, dessen Farbenskalen nur fünf Abstufungen besitzen). Außer den drei Farbenscheiben ist nun noch eine vierte, die Grauscheibe, vorhanden. Sie hat 10 bezw. 20 Sektoren, die fünf bezw. zehn Grauabstufungen abwechselnd mit farblosen Stellen zeigen. Sämtliche Scheiben sind zentral durchbohrt. Die Blauscheibe ist auf dem Kopf einer Schraubenvorrichtung festgekittet, die Rot-, die Gelbund die Grauscheibe werden auf die Blauscheibe gelegt und sind mittels der am Rande befestigten Knöpfe um die gemeinsame Achse drehbar. Zum Festhalten des Systems dient die über alle Scheiben aufzusetzende Schraubenmutter. Bei der Benutzung des Apparats hält man die Scheiben dem durchfallenden Lichte entgegen oder in einiger Entfernung, und zwar in einem schiefen Winkel über eine weiße Fläche, je nachdem es sich um die Beurteilung lasierender oder deckender Farben handelt (Abb. 2 u. 3 der Fig. 42).

Die Farbenverteilung auf den drei Farbenscheiben ist nun so getroffen, daß beim Übereinanderlegen der Scheiben sich die farbigen Ringe teilweise überdecken, teilweise jedoch die Grundfarben sichtbar bleiben. Legt man nun die Scheiben so übereinander, daß die an ihren Peripherien stehenden Zahlen übereinstimmen, also 1 auf 1 liegt usw., so befindet sich der Apparat im 'ruhenden' Zustande.

Dann zeigen sich in sieben — verschieden breiten — konzentrischen Ringstreifen 35 bezw. 70 nach ihrer Helligkeit abgestufte Farbentöne, und zwar:

- im 1., 3. und 5. Ring die Abstufungen der primären Farben: Rot, Gelb, Blau,
- im 2., 4. und 6. Ring die Abstufungen der sekundären Farben: Orange, Grün, Violett,
- im 7. Ring die Mischungstöne der tertiären Farben bezw. Schwarz, das in seiner Verdünnung mit einem ganz hellen Grau beginnt.

Innerhalb eines jeden Sektors erscheinen die Farben in der Reihenfolge der Regenbogenfarben, so zeigt z. B. Sektor 5 bezw. 10 vom Zentrum aus zur Peripherie die dunkelsten Abstufungen von Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett, Schwarz. Die Komplementärfarben sind im ruhenden Zustande des Apparats natürlich ohne weiteres ersichtlich. Es veranschaulicht ferner jeder der zehn Sektoren die Synthese bezw. Analyse der in der Mischungszone (7. Ring) erscheinenden tertiären Farbe. Man sieht also neben der Mischfarbe

selbst ihre einzelnen Bestandteile im genauen — aus den übereinanderstehenden Randzahlen ablesbaren — Mischungsverhältnis.

Die Beziehungen der Farben untereinander bei jedem Zustande des Apparats werden am klarsten veranschaulicht durch Bedecken der Farbenscheiben mit einem "Farbenfenster". Die Farbenfenster sind Papierschablonen, durch deren Öffnung man einzelne Ausschnitte des farbigen Gesamtbildes sieht. Ein solches Fenster gibt die Möglichkeit, vollständige Sektoren, primäre, sekundäre und tertiäre Farben zu sehen; ein anderes zeigt ausschließlich die Komplementärfarben, und zwar — bei Mitbenutzung der Grauscheiben — neben den reinen auch die mit Grau gebrochenen Komplementärfarben.

Die Leistungsfähigkeit des Apparats hängt ab von der Anzahl der Helligkeitsabstufungen auf den Farbenscheiben und damit von der Anzahl der überhaupt möglichen Farbenkombinationen. Bei zehnteiligen Scheiben ist die Anzahl erzeugbarer Farbentöne 8800, bei 20 teiligen über 60 000, bei 100 teiligen Scheiben 6400 000; bei dreiteiligen 90, bei fünfteiligen 800. Für die meisten Zwecke der Praxis wird der zehnteilige Apparat ausreichen.

Hat man durch Verschiebung der drei Farbenscheiben gegeneinander z. B. ein bestimmtes Braun erzeugt, so läßt sich dessen Zusammensetzung aus den an den Scheibenrändern befindlichen Zahlen, die von außen nach dem Zentrum hin übereinanderstehen, in leichter Weise ablesen. Durch Anlegen des einen Farbenfensters werden dabei die einzelnen Farben für das Auge isoliert. Ein Braun kann z. B. aus 6 Rot, 4 Gelb und 10 Blau bestehen. In gleicher Weise lassen sich natürlich auch die sekundären Farben, z. B. Violettrot: 6 Rot, 2 Blau, und die primären Farben, z. B. 3 Rot, definieren. Will man dann eine der Vorlage nahekommende Farbe mit ersterer genau vergleichen, so isoliert man sie mittels geeigneter Farbenfenster.

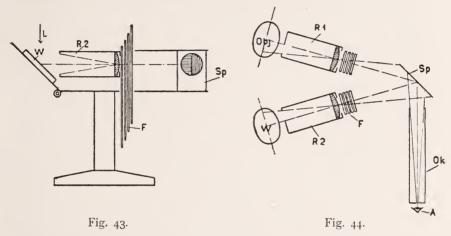
Die Anwendung der Grauscheibe ermöglicht die Vorführung der Herstellung tertiärer Farben durch 'Brechen' reiner Farben, wobei sowohl letztere wie auch der Grad der Brechung mittels Schwarz ersichtlich sind."

Die Verwendung des Kallabschen Apparates in der aus Fig. 42 ersichtlichen Form bietet bei der praktischen Ausführung der Prüfung von Druckfarben gewisse Schwierigkeiten. Eine derartige Schwierigkeit ergibt sich z. B. beim Vergleichen einer im Apparate hergestellten Farbennuance, auch wenn dieselbe durch Anwendung des Farben-

fensters isoliert wurde, mit dem zu analysierenden Muster, ferner dadurch, daß das weiße Licht, welches von der Oberfläche des mit der zu untersuchenden Farbe bedruckten Papieres reflektiert wird, die Beobachtung störend beeinflußt.

Ralph L. von Klemperer und F. Löwe konstruierten einen auf den Prinzipien des Kallabschen Apparates beruhenden Farbenanalysator, bei welchem diese Schwierigkeiten beseitigt sind.

Der "Neue Farbenprüfer" wird von der Firma Carl Zeiß in Jena gebaut und in den Handel gebracht. Klemperer und Löwe verwenden bei demselben an Stelle der kreisförmigen Farbenskalen des Kallabschen Apparates drei lineare Farbenskalen in den Grund-



farben Gelb, Rot und Blau, deren jede zehn Stufen besitzt und deren Einrichtung gestattet, Bruchteile abzulesen, bezw. zu schätzen.

Durch gleichzeitiges und gleichmäßiges Verschieben der drei Farbskalen gegeneinander kann die Aufgabe der Grauskala beim Kallabschen Apparat erfüllt werden. Dadurch, daß die Farbenskalen mit einer Linse und einer quadratischen Blende verbunden sind, wird ein Objektiv erhalten, das imstande ist, eine weiße (unbedruckte) Papierfläche in jeder gewünschten Farbe abzubilden. Der in Fig. 43 u. 44 abgebildete Apparat ist, wie folgend beschrieben, eingerichtet.

Zwei kreisförmige, schrägliegende Flächen (Obj und W) werden von oben her beleuchtet. Das von einer solchen Fläche, die als einfacher Spannrahmen zur Aufnahme des Probestückes ausgebildet ist, in wagerechter Richtung reflektierte Licht geht durch eine halbkreisförmige Blendenöffnung in das Linsenrohr  $R_1$ . Die Linse ist

so gewählt, daß sie den geraden Rand der halbkreisförmigen Blende scharf auf dem metallischen Projektionsschirm Sp abbildet, In gleicher Weise bildet die Linse des zweiten Rohres  $R_2$  die andere Blende ab, so daß die Bilder der geraden Ränder der Blenden genau aufeinanderfallen. Auf dem Projektionsschirm entsteht also ein zweiteiliges Feld, dessen Hälften in der Mitte in einer scharfen Trennungslinie aneinanderstoßen. Um dieses Feld, das wie das Gesichtsfeld eines Kolorimeters aussieht, bequem beobachten zu können, ist der Schirm um die Trennungslinie als Achse seitlich gedreht.

Man sieht daher in dem Beobachtungsrohre, das an seinem inneren Ende eine kreisrunde Blende trägt, ein durch die letztere scharf begrenztes zweiteiliges Farbenfeld, ohne eine Spur der Struktur des Objektes (Papier, Gewebe usw.), von dem das Licht herkommt. Die beiden Felder in dem Beobachtungsrohre unterscheiden sich nur durch ihre Farbe. Schiebt man nunmehr zwischen den Projektionsschirm und die Linse desjenigen Rohres, zu dem die weiße Fläche gehört, der Reihe nach die Kallabschen Farbskalen ein, so ist es ein leichtes, die Skalen so zu verstellen, daß beide Felder absolut gleichmäßig gefärbt erscheinen. Man kann dann nicht mehr unterscheiden, welches Feld von dem weißen Papier und welches von dem bunten Objekt beleuchtet wird.

Die Zelluloidstreifen, auf denen sich die Farbskalen befinden, sind zum Schutze gegen mechanische Beschädigungen zwischen Glasplatten eingefügt und mit einer Messingfassung versehen, die in einem federnden Rahmen hequem verschoben werden kann. In die eine Stirnseite des Rahmens sind die Nummern der Farbquadrate so eingraviert, daß die unter einer wagerechten Leiste stehende Zahl anzeigt, welches Quadrat die Blende der Linse gerade ganz oder teilweise bedeckt. Jedes Drittel der Leiste ist in derselben Farbe lackiert, wie die Farbskala, zu der es gehört: rot, gelb und blau. Eine wichtige, noch nicht erörterte Voraussetzung für genaue Ergebnisse ist die, daß beide Hälften des Gesichtsfeldes annähernd gleiche Helligkeit aufweisen sollen. Zu dem Zwecke werden in das nicht mit den Farbskalen ausgerüstete Rohr, das Objektrohr  $R_1$ , ebensoviele ungefärbte Zelluloidstreifen und Glasplatten eingeschaltet, als man Farbskalen am Meßrohr  $R_2$  verwendet.

Als Reflektor für den Rahmen des Meßrohres ist ein mit Aluminium bronzierter, das Licht reflektierender Karton angebracht. Um vor Beginn einer Messungsreihe in den beiden Feldern gleiche Helligkeit zu erzielen, schaltet man am Objektrohr die drei Farbskalen, jede in der Stellung "0" ein, in der ein ungefärbtes Quadrat an der Blende der Linse steht, und am Meßrohre die drei Zelluloidstreifen. Dann richtet man die Lichtquelle so, daß jedes Feld gleichmäßig beleuchtet ist, und daß besonders der geradlinige Rand keine Schatten oder hellen Reflexe aufweist.

Durch Blenden im Innern des Apparates ist dafür gesorgt, daß dessen beide Hälften optisch gänzlich voneinander getrennt sind. Der ganze Apparat ist in einem metallenen Gehäuse untergebracht, das auf einer Säule in Augenhöhe über der Tischfläche ruht. Die Farbskalen werden nach unten aus dem Gehäuse gezogen, wobei der Ellenbogen auf dem Tische aufliegt.

Die betreffenden Papierproben werden in die hierfür bestimmten, kreisrunden Öffnungen des Spannrahmens eingelegt oder eingespannt<sup>1</sup>).

Es empfiehlt sich, bei Untersuchungen über die Veränderungen, welche einzelne Farben in verschiedenen Bezirken des Spektrums erleiden, als Lichtquelle das von einer weißen Fläche reflektierte Tageslicht zu benutzen und die beiden Papierflächen mittels eines über dem Apparat aufgestellten Spiegels gleichmäßig zu beleuchten.

Es ist selbstverständlich, daß die mit dem Klemperer-Löweschen Farbenprüfer erhaltenen Resultate, ebenso wie jene mit dem Original-Kallabapparate erhaltenen, nur relative Werte darstellen. Doch genügen diese Angaben für unsere Zwecke vollkommen, vorausgesetzt, daß stets Farbenskalen mit denselben Farbstoffen unter Benutzung derselben Materialien zur Herstellung derselben verwendet werden.

Wenn der Drucker, Chromolithograph usw. die Angaben der letztgenannten Apparate für seine Zwecke verwerten will, so braucht er nur — wenn er rationell vorgeht, so wird er sich bei der Herstellung von tertiären Mischfarben stets nur dreier Farben bedienen, ja er kann zuweilen auch mit zweien auskommen — seine Farben vorerst einzeln mittels des Apparates zu analysieren, um auf diese Weise das Verhältnis derselben zu den drei Grundfarben des Farbenanalysators sowohl in bezug auf Nuance wie auch auf Stärke festzustellen. Diese Umrechnung bildet dann die Basis für die Farb-

r) Für die Beobachtung von Proben, deren Format kleiner ist, als die betreffenden Öffnungen der Apparate, empfiehlt es sich, von denselben runde Blätter auszustanzen und dieselben zentral auf, den Öffnungen entsprechend zugeschnittene, graue Kartons zu kleben.

stoffmengen, von welchen er bei der Herstellung einer gegebenen Mischfarbe auszugehen hat.

Auf Grund der Möglichkeit einer physikalischen Farbenanalyse lassen sich diese Apparate auch für eine — die Farben gleichzeitig definierende — Farbenbenennung verwenden. Sie sind daher geeignet, eine internationale Farbenterminologie anzubahnen, da jeder Besitzer eines Farbenprüfers gleicher Einteilung sich eine bezeichnete Farbe selbst erzeugen, d. h. zur Anschauung bringen kann <sup>1</sup>).

Gleich wie jede als undefinierbar erscheinende Mischfarbe mittels dieser Apparate präzisiert werden kann, so gibt es keine Farbennuance, mag sie auch die unansehnlichste und "mißfarbigste" Mischfarbe sein, zu der mit Hilfe derselben nicht eine harmonische Ergänzungsfarbe in raschester Weise festgestellt werden könnte. Es genügt hierzu die Feststellung jener Farbe, die sich mit der gegebenen zu Grau bezw. Schwarz ergänzt. Ebenso lassen sich auch Triaden und selbst noch kompliziertere Farbenkombinationen bestimmen und veranschaulichen <sup>2</sup>).

## Prüfung auf Lichtechtheit. Verhalten der Pigmente gegen feuchte, ozonhaltige Luft.

Die Prüfung auf Lichtechtheit wird gewöhnlich in der Weise vorgenommen, daß man die betreffende Farbe, wenn dieselbe nicht bereits angerieben vorliegt, mit reinem harzfreien Leinölfirnis anreibt, mit der so hergestellten Druckfarbe eine weiße Papierfläche (holzfreies Hadernpapier) bedruckt und die bedruckte Fläche dann dem Tageslichte aussetzt.

K. Hazura<sup>3</sup>), dem wir sehr wertvolle Angaben über Farblacke aus Teerfarbstoffen verdanken, empfiehlt, dabei in folgender Weise vorzugehen:

Man bedeckt die mit der betreffenden Farbe bedruckte Fläche mit schwarzem Papier derart, daß zuerst nur ein Quadrat des linken oberen Flächenteiles dem diffusen Lichte ausgesetzt ist. Nach einer Woche kommt noch ein Teil der linken unteren, nach einer weiteren Woche ein Quadrat der rechten oberen Fläche und nach 3 Wochen

<sup>1)</sup> Der Kallabsche Farbenanalysator wurde bei dem im September 1909 in München stattgefundenen IX. Internationalen Kunsthistorikerkongreß von Dr. Waetzold vorgeführt und für eine internationale Farbenterminologie vorgeschlagen.

<sup>2) &</sup>quot;Techn. Mitteil. f. Malerei" 1912, Bd. 28, S. 116.

<sup>3) &</sup>quot;Photogr. Korresp." 1898, S. 493.

ein Quadrat der rechten unteren Fläche zur Belichtung, so daß die einzelnen Ausschnitte 1, 2, 3 respektive 4 Wochen der Lichtwirkung ausgesetzt waren.

Hazura bezeichnet Farblacke oder andere Pigmente, welche selbst nach vierwöchiger Belichtung in den Monaten Juni, Juli und August keine Veränderung erkennen lassen, als "lichtecht", solche, welche 2 bis 3 Wochen aushalten, als "echt" und solche, welche schon nach wenigen Tagen ausbleichen, als "unecht".

Diese Methode ist für die gewöhnlichen Zwecke des Praktikers gewiß ausreichend. Wenn es sich aber um exaktere Versuche handelt und genauere Vergleiche zwischen dem Verhalten einzelner Farbstoffe angestellt werden sollen, so ist es wohl erwünscht, ein Verfahren zur Verfügung zu haben, welches gestattet, unter Heranziehung von irgend einer als Standard dienenden Vergleichsprobe ziffernmäßige Daten über die Zerstörung der Farbstoffe durch das Licht geben zu können.

Das von mir zu diesem Zwecke ausgearbeitete Verfahren 1) besteht im folgenden. Im Falle ein Pigment vorliegt, wird dasselbe mit reinem Leinölfirnis in der seiner Verwendung entsprechenden Konsistenz gerieben und mit der so hergestellten Farbe, oder im Falle eine bereits geriebene Druckfarbe vorliegt, mit dieser holzschlifffreies Papier in größeren Flächen bedruckt.

Da sich die Druckfarben in dünnen Schichten (Halbtönen) häufig dem Lichte gegenüber anders verhalten als in dicken Schichten (Volltönen), verwendet man am besten als Druckform eine Kupferdruckplatte mit vier nebeneinander befindlichen gleichen, quadratischen, entsprechend großen Flächen, welche verschieden tief geätzt sind <sup>2</sup>) und infolgedessen vier verschieden dicke Schichten bezw. vier Tonabstufungen beim Drucke ergeben.

Die Belichtung der zur Hälfte mit schwarzem Papier abgedeckten Druckflächen erfolgt im Glasrahmen am Tageslichte, und wird gleichzeitig ein mit der Standardfarbe (Alizarinrot, blaustichig, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, nach deren Vorschrift gefällt und mit dem Minimum an Firnis gerieben) bedrucktes Blatt mit belichtet. Die Belichtung wird so lange fortgesetzt, bis der Standarddruck ein deutlich erkennbares Verblassen der Volltöne zeigt.

<sup>1) &</sup>quot;Österr. Chem.-Ztg." 1900, S. 266: 1901, S. 54.

<sup>2)</sup> Bei der von mir benutzten Druckform ist das Verhältnis der Tiefen 100:80:50:10.

Der Vergleich der Farbe des belichteten mit dem unbelichteten Teile der Drucke wird mittels eines Wolfschen Kolorimeters vorgenommen, dessen Konstruktion aus Fig. 45 ersichtlich ist.

Bei dem gewöhnlich verwendeten Wolfschen Kolorimeter ist das kreisrunde Gesichtsfeld in zwei Hälften geteilt, doch ist es vorteilhafter, statt dieser Optik eine solche mit Lummer-Brodhunschem

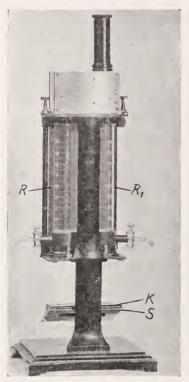


Fig. 45.

Prisma zu verwenden, wie sie das in der Figur abgebildete Instrument besitzt, weil diese eine bessere Beurteilung der Farbengleichheit zuläßt.

Zum Zwecke der Durchführung des Versuchs wird auf den Belichtungsspiegel S, wenn sich derselbe nicht horizontal stellen läßt, ein derartig zugeschnittener schwarzer Holzkeil K gelegt, daß dessen obere Fläche horizontal ist, andernfalls genügt eine schwarze Holzplatte.

Die horizontale Fläche besitzt zwei kreisrunde, zur Aufnahme der Proben, welche aus dem bedruckten Streifen ausgestanzt werden, bestimmte, der Papierdicke entsprechende Vertiefungen, deren Mitte genau in der Achse der beiden Flüssigkeitsrohre R R' zu liegen kommt.

Man legt nun in jene Vertiefung, welche sich unter dem mit Wasser gefüllten Flüssigkeitsrohre

befindet, den bedruckten, vom Lichte nicht getroffenen Teil des Probestreifens und in die andere Vertiefung das unbedruckte weiße Papier.

Nun bereitet man sich eine Farbstofflösung, deren Farbe jener des mit Farbstoff bedruckten Probestreifens entspricht, was bei der großen Anzahl von Teerfarbstoffen, die uns heute zur Verfügung stehen, keine Schwierigkeiten bereitet (man kann auch zwei bis drei Farbstofflösungen mischen, bis der gewünschte Effekt erzielt wird), füllt diese Lösung in den für dieselbe bestimmten Zylinder und läßt so lange Farbstofflösung durch den seitlich angebrachten Hahn ab-

laufen, bis beide Gesichtsfeldhälften gleich starke Färbung zeigen. Dann wird mit Wasser bis zum obersten Teilstrich aufgefüllt und an Stelle des unveränderten Druckes der im Lichte ausgebleichte gelegt.

Man stellt durch Ablassen von Flüssigkeit auf Farbengleichheit ein und liest wieder ab. Da bei dem Wolfschen Kolorimeter beide Flüssigkeitsrohre gleich weit und in 100 Teile geteilt sind, gibt die abgelassene Flüssigkeitsmenge, in Teilstrichen ausgedrückt, den durch das Licht herbeigeführten Farbstoffverlust in Prozenten an.

Der Vergleichbarkeit wegen wird die Lichtechtheit der Standardfarbe gleich 1000 angenommen und die Echtheiten der damit verglichenen geprüften Farben in Bruchteilen bezw. Vielfachen dieser Einheit ausgedrückt.

So wurden für einige moderne, sehr lichtechte Farben folgende Zahlen gefunden:

0				Lichtechtheit		
					Vollton I	Halbton IV
Alizarinrotlack (Star	e)	1000	1000			
Pigmentscharlach 3 l	В				1000	875
Alizaringelb 5 G .					1000	240
Pigmentechtgelb G					1000	245
Indanthrenblau S .					über 2000	über 1200
Helioechtrot RL .					2500	500
Helioechtrosa RL .					2000	1000
Helioechtgelb 6 G L					5000	3333
Heliochromgelb GL					<b>3</b> 333	1333
Helioechtgelb GL .					1000	1428
Helioechtblau BL .					2500	2875
Cibabordeaux					über 1000	über 1000

Häufig verändern die Farben beim Ausbleichen den Farbenton, manchmal sogar die Farbe ziemlich bedeutend. In letzterem Falle wird man bei Bestimmung der Menge des zerstörten Farbstoffes mittels der beschriebenen kolorimetrischen Methode unter Einschaltung von entsprechend gewählten Farbfiltern arbeiten müssen. Die Farbenänderung kann auf spektroskopischem Wege oder einfacher unter Benutzung des Kallabschen bezw. Klemperer-Löweschen Farbenprüfers (siehe S. 231) festgelegt werden.

Auf Grund der von mir nach dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführten Prüfung einer großen Zahl von Farblacken und Pigmentfarbstoffen, welche zum Teil für graphische Zwecke als Druckfarben Ver-

wendung finden 1), gebe ich im folgenden eine Zusammenstellung, bei der diese Farbstoffe in sechs Klassen, dem Grade ihrer Lichtechtheit entsprechend, eingereiht wurden.

Da die Lichtbeständigkeit eines Farblackes von der Art der Fällung, dem Substrat usw. in erheblichem Maße abhängig ist, gelten die in dieser Zusammenstellung gegebenen Daten natürlich nur für die von mir zur Untersuchung verwendeten Farblacke, bezüglich deren Herstellung auf die Originalarbeiten verwiesen werden muß.

Die erste Klasse umfaßt Farbstoffe, deren Lichtechtheit jene des als Standardfarbe benutzten Farblackes (Alizarinrot, blaustichig, B. A. S. F., nach Vorschrift der Firma gefällt) übertrifft; die Farben der Klasse II besitzen eine Lichtechtheit, welche zwischen derjenigen der Standardfarbe (1000) und 500 liegt, Klasse III entspricht einer solchen zwischen 500 und 200, Klasse IV zwischen 200 und 100, Klasse V zwischen 100 und 50 und Klasse VI unter 50.

Die Lichtechtheit der mit den Farblacken der ersten Klasse, unter Verwendung von reinem Firnis geriebenen Farben ist eine so große, daß sie als reine Druckfarben unbedenklich selbst dort verwendet werden können, wo die größten Anforderungen bezüglich dieser Eigenschaft gestellt werden.

Klasse II eignet sich für die meisten Zwecke, bei denen lichtechte Farben verlangt werden.

Die Farbstoffe der letzten Klassen sind wenig lichtecht.

Klasse VI enthält Farbstoffe, deren Farblacke dem Licht einen sehr geringen Widerstand entgegensetzen, sich aber durch große Brillanz auszeichnen.

Unter denselben befinden sich Farblacke aus jenen Triphenylmethanfarbstoffen, denen die "Anilinfarben" das schlechte Renommee, das sie viele Jahre hindurch besaßen, verdanken, wie z.B. Brillantgrün, Methylviolett u.a.

## Klasse I. Farblacke von vorzüglicher Lichtechtheit (über 1000).

Alizarindirektviolett R (M. L. B.).

Cibabordeaux (Gesellsch. f. chem. Ind. Basel).

Flavanthren.

Heliochromgelb GL (By.).

Helioechtblau SL und BL, konzentriert (By.) (Barytlack auf Tonerdehydrat).

Helioechtgelb 6 GL (By.).

Helioechtrosa RL (By.).

Helioechtrot RL (By.).

Indanthrenblau RZ und GGSZ (B. A. S. F.), C und S.

<sup>1) &</sup>quot;Österr. Chem.-Zig." 1900, Nr. 11; 1901, Nr. 3 u. 5; 1902, Nr. 3; 1903, Nr. 6; deutsche "Chem.-Ztg." 1906, 1908 und 1909; siehe auch J. M. Eder und E. Valenta, "Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse" 1904, V. Teil: E. Valenta, "Untersuchung von Druckfarben".

Indanthrengelb R und G (B. A. S. F.).

Litholechtorange R (B. A. S. F.).

Litholechtscharlach R (B. A. S. F.).

Pigmentechtrot HL (M. L. B.).

# Klasse II. Farblacke von sehr guter Lichtechtheit (1000 bis 500).

Alizarinrot, blaustichig, VI, extra rein (B. A. S. F.), RX und SDG (M. L. B.) und andere Marken von blaustichigem Alizarinrot.

Alizarinbordeaux B (By.).

Alizarinzyanin 3 R (By.).

Alizarinzyaningrün 3 G (By.), Barytlack auf Tonerdehydrat.

Alizarindirektblau EB (M. L. B.).

Alizaringelb 5 G (B. A. S. F.).

Anthracenblau WB (B. A. S. F.)

Anthrachinongrün GXN (B. A. S. F.).

Cibablau 2 BD, Cibalackrot R, Cibaviolett B (Ch. I. B.).

Cresylblau 2BS (Mühlheim).

Echtlichtgelb RL (By.), Barytlack auf Tonerdehydrat.

Helioechtgelb GL und RL (By.).

Helioechtviolett AL und Helioviolett RL (By.), Barytlack auf Tonerdehydrat.

Litholechtgelb R u. GG.

Mikadogelb 2 G und 6 G (Mühlheim).

Naphtholgelb für Lack (B. A. S. F.).

Naphtholgrün (Grün PLX B. A. S. F.).

Neu-Metaminblau (Mühlheim).

Permanentrot 2 G (Agfa).

Pigmentechtgelb R und G (M. L. B.).

Pigmentscharlach 3 B und G (M. L. B.).

Tuskalinorange V (B. A. S. F.).

#### Klasse III. Farblacke von guter bis ziemlich guter Lichtechtheit (500 bis 200).

Äthylgrün (auf Grünerde, direkt angefärbt).

Alizarinzyklamin, Barytfällung.

Alizarindirektblau B (M. L. B.).

Alizarinorange N (M. L. B.).

Alkaliblau für Drucktinte (B. A. S. F.), direkt mit Firnis vermischt.

Anthracenbraun R, Pulver (By.), auf Tonerdehydrat mit Bariumchlorid und Türkischrotöl durch Kochen gefällt worden.

Anthrachinonviolett.

Autolrot BGL (B. A. S. F.), Pigmentfarbstoff mit Tonerdehydrat vermahlen.

Azophorrosa (M. L. B.), auf Bariumsulfat mit β-Naphthol entwickelt.

Baumwollblau II (By.), Tannin-Zinnsalzfällung auf Tonerdehydrat.

Baumwollscharlach, extra (B. A. S. F.), Chlorbariumfällung, unter Zusatz von Kalk und Türkischrotöl.

Brillantalizarinblau G, Pulver (By.).

Brillantalizarinbordeaux R (By.).

Cibafarben: Cibagelb, Cibalackgelb, Cibaorange R und Cibaviolett R, 3R. Chicagoblau R (Agfa), Barytfällung auf Tonerdehydrat.

Coeruleïn, Pulver (By.), mit Alaun, Natriumazetat und Kalziumazetat durch Kochen gefällt.

Cresylechtviolett 2 B (Mühlheim), Tannin-Brechweinsteinfällung.

Curcumeïn (Agfa), Fällung mit Soda, Chlorbarium, Chlormagnesium und Ätznatron.

Cvananthrol RBX (B. A. S. F.).

Diaminechtgelb A (Cassella), Chlorbariumfällung auf Tonerdehydrat.

Echtlichtgelb 3 G (By.), Barytlack auf Tonerdehydrat.

Echtorange O (M. L. B.), Barytlack auf Tonerdehydrat.

Eglantine BBP (B. A. S. F.).

Gallein, Pulver (By.), Fällung wie bei Alizarinfarbstoffen.

Janusblau R (M. L. B.), Tannin-Brechweinsteinfällung.

Imedialgrün 6 G (Cassella), Sulfurfarbstoff.

Imedialindon R (Cassella), Sulfurfarbstoff.

Lackbordeaux B (Agfa), nach Vorschrift der Firma.

Lackviolett R (Agfa), Barytlack auf Tonerdehydrat.

Methylenblau, diverse Marken, Tannin-Brechweinsteinfällung.

Mikadogoldgelb (Mühlheim), Barytlack auf Blanc fix.

Naphthaminblau 3B und 5B (Kalle), Barytlack auf Tonerdehydrat.

Naphtholgelb S.

Naphtholgrün, diverse Marken, Bleilack.

Nilblau R (B. A. S. F.), Tannin-Natriumazetatfällung.

Normalgelb 5 GL und 3 GL (M. L. B.), Barytlack auf Tonerdehydrat.

Permanentrot 6 B, B und R (Agfa), mit Chlorbarium heiß auf Tonerdehydrat und Bariumsulfat gefällt.

Primazinorange G (B. A. S. F.).

Purpurin (B. A. S. F.), Alizarinfarbstoff.

Reinblau II (B. A. S. F.).

Tuskalinorange GN (Pigmentfarbstoff).

Wasserblau 6B (B. A. S F.), mit Zinnsalz auf Tonerdehydrat gefällt.

### Klasse IV. Farblacke von mäßiger Lichtechtheit1).

Alizarincyclamin (By.), Kalkfällung.

Alizarinviridin (By.).

Autolrot BL (B. A. S. F.).

Benzoechtblau B (By.).

Benzoechtrot L (By.).

Benzoechtscharlach SGS (By.).

Benzogrün B (By.).

Chinolingelb (B. A. S. F.).

Chromblau III (Dür.).

I) Von Tier- und Pflanzenfarbstoffen sind in diese Klasse bezw. in Klasse V unter anderem der echte Karminlack und der Rotholzlack zu z\u00e4hlen.

Congoechtblau (Agfa).

Echtblau 3 B (B. A. S. F.).

Echtbraun (By.).

Excelsior Lackponceau JN (Cassella).

Janusgelb R (M. L. B.).

Janusgrün (M. L. B.).

Janusrot B.

Lackrot P (M. L. B.).

Lanazylviolett 3 B (Cassella).

Litholbordeaux B und R (B. A. S. F.), Barytlack auf Tonerde

Litholrot (verschiedene Marken).

Oxaminkupferblau (B. A. S. F.).

Paranitroanilinrotlack.

Pigmentchromgelb L (M. L. B.).

Pigmentchlorin GG (M. L. B.).

Pigmentrot P u. G (M. L. B.).

Safranin GO (Cassella).

Säurealizarinblau 2 B (M. L. B.).

Scharlach 3 BX (By.).

Seidengelb B (Mühlheim).

Tartrazin X (B. A. S. F.).

Uraniablau (Dahl).

Walkgelb (Cassella).

# Klasse V. Wenig lichtbeständige Farblacke.

Alkaliblau 7 B.

Alizaringelb 3 G, Pulver.

Astazinrot B u. G extra (B. A. S. F.).

Autolrot BGL (B. A. S. F.).

Azingrün (Mühlheim).

Azoflavin S (B. A. S. F.).

Azorot B (Mühlheim).

Benzodoppelscharlach (Dahl).

Benzoechtviolett (By.).

Bordeaux RL (Cassella).

Brillantkarmin L (B. A. S. F.).

Brillantlackrot R (M. L. B.).

Brillantrhodulinrot (By.).

Caprigrün (Mühlheim).

Chromblau VI (Dur.).

Cochenillerot.

Cyclamin (By.).

Diaminreinblau FF (Cassella).

Echtrot (Mühlheim).

Eosinsäure L, neu (B. A. S. F.).

Flavazin 3 GL (M. L. B.).

Formylviolett 5 G und 4 G (Cassella).

Hydrazingelb (Öhler).

Janusbordeaux B (M. L. B.).

Imedialreinblau (Cassella).

Lackblau CB (Cassella).

Lackgrün BW (B. A. S. F.).

Lackrot C (M. L. B.).

Lichtgrün SL (B. A. S. F.).

Mandarin G, extra (Agfa).

Metanilgelb S und OOO (Öhler).

Neptungrün S (B. A. S. F.).

Neupatentblau (By.).

Oxaminblau RF und -violett GR (Friedrichsfeld).

Permanentorange R (Agfa).

Pignolrot und Pignolbordeaux (Dahl).

Pigmentrot B und G (M. L. B.).

Ponceau R und 3 RL (Agfa).

Pulverfuchsin, Tannin-Brechweinsteinfällung.

Pyronin G (Mühlheim).

Rhodamin (B. A. S. F.).

Rosindulinrot 2 G (Kalle).

Säuregrün 3 B (By.).

Säureviolett 4 B, PW (B. A. S. F.) und 3 B (By.).

Sulfonsäureblau R (By.).

Türkisblau BB und G (By.).

Viktoriablau GN (B. A. S. F.).

### Klasse VI. Lichtunbeständige Farblacke.

Auramin, gewisse Fällungen.

Brillantgrün, diverse Marken mit Tannin-Brechweinstein gefällt.

Cyanol 3 G (Cassella).

Diamantgrün B (B. A. S. F.) (Malachitgrün).

Echtgrün CR (By.).

Eosin und Erythrosin verschiedener Firmen als Bleilacke auf hellen Substraten.

Guineagrün (Agfa).

Mandarin RL (Agfa), Bariumlack.

Methylviolett BB, extra (B. A. S. F.) und andere Marken.

Neumethylenblau N (Cassella).

Phloxin und ähnliche Fluoresceinfarben.

Safranin (Tannin-Brechweinsteinfällung).

Scharlach 3 ROO und GOO (Öhler).

Viktoriablau B (B. A. S. F.).

W. Abney untersuchte den Einfluß des Sonnenlichtes auf eine Anzahl mineralischer und pflanzlicher Farben, vergleichend mit deren Verhalten gegenüber feuchter, ozonhaltiger Luft. Diese Untersuchungen (siehe die nebenstehende Tabelle S. 243) beziehen sich zwar auf Wasserfarben, sind aber doch von einem gewissen Interesse für uns.

An feuchter Luft dem Sonnen- licht ausgesetzt	Verhalten der Farben bezw. Bleichzeit in feuchter ozonisierter Luft	Zusammensetzung
1. Unverändert blieben:		
Indischrot	unverändert	Eisenoxyd
Venetianerrot	"	22
Siena, gebrannt	"	Erdfarbe
Gelber Ocker	n	"
Siena	n	• "
Schweinfurtergrün	o Std. 45 Min.	arsenigsaures und essig- saures Kupfer
Grünerde	unverändert	Erdfarbe
Chromoxydgrün	,,	$Cr_2 O_3$
Kobaltblau	,,	Kobaltoxydul, Tonerde
Ultramarin (natürliches)		(Lapislazuli)
Chromgelb	_	Bleichromat
2. Es änderten sich:  Zinnober  Krapplack, rot  " braun  Aureolin (Kobaltgelb)  Kadmiumgelb  "Napels yellow"  Indischgelb (echtes)	unverändert 4 Std. o Min. 2 " Io " unverändert 4 Std. o Min. 0 " 45 " 4 " 0 "	Schwefelquecksilber Alizarinlacke aus der Krappwurzel $Co(NO_2)_6 K_3$ $CdS$ Mischung von $ZnO$ und $CdS$ euxanthinsaures Kalzium bezw. Magnesium
"Olive green"	I " 05 "	Indischgelb, Umbra und Indigo (Mischfarbe)
Indigo	0 " 40 "	Naturprodukt
Ultramarin	3 ,, 30 ,,	_
"Violet carmine"	4 " 0 "	Farblack aus Anchusawurze
Krapplack ("Purpur madder")	0 " 20 "	Purpurinlack aus der Krapp wurzel
"Brown pink"	0 " 30 "	Quercitrinlack
Van Dyk-Braun	1 " 15 "	Erdfarbe
3. Es wurden zerstört: Karmin Krimsonlack	o Std. 10 Min.	Cochenillefarblack
Antwerpnerblau	unverändert	Berlinerblau mit Tonerde
Berlinerblau		$Fe_7(CN)_{18}$
	"	16*

Abney¹) fand bei diesen Untersuchungen unter anderem, daß keine der untersuchten Farben, welche im Licht beständig waren, von Ozon angegriffen wurden, mit Ausnahme von Schweinfurtergrün, und daß alle geprüften Farben, welche von Ozon nicht angegriffen wurden, Mineralfarben waren.

Die Tatsache, daß das Verhalten der von Abney untersuchten Pigmente bezüglich Zerstörung der Farbe durch Sonnenlicht, und andererseits jenes durch feuchte ozonhaltige Luft in den erwähnten Fällen parallel läuft, zu einem abgekürzten indirekten Prüfungsverfahren auf Lichtechtheit der Pigmente zu verwenden, wäre nach dem oben Gesagten naheliegend. Eine derartige Prüfungsmethode ist aber schon aus dem Grunde für Druckfarben nicht verwendbar, weil die angeriebenen und auf Papier verdruckten Farben sich anders verhalten, als die Pigmente selbst bezw. als die mit Wasser und Gummi geriebenen Pigmente, und in diesem Falle die Ozonprobe die Belichtungsprobe gewiß nicht zu ersetzen vermag.

#### Wassereehtheit.

Die Wasserechtheit spielt bei Farben, welche für Licht- bezw. Steindruckzwecke dienen sollen, eine nicht zu unterschätzende Rolle. Die Prüfung auf Wasserechtheit wird am einfachsten in folgender Weise vorgenommen.

Hat man ein trockenes Pigment, so genügt ein einfaches Behandeln mit Wasser; hierbei darf sich dasselbe nicht nennenswert färben. Fertige Druckfarben werden in starker Schicht auf ungeleimtes Papier verdruckt und dieses von der Rückseite befeuchtet. Färbt sich der Rand des Druckes bezw. das Papier an den Druckrändern sofort oder nach einiger Zeit, so ist die betreffende Farbe für Stein- oder Lichtdruckzwecke nicht verwendbar.

# Spriteehtheit, Lackierfähigkeit.

Trockene Pigmente dürfen an Alkohol keinen oder nur sehr geringe Mengen Farbstoff abgeben. Angeriebene Druckfarben werden von einer vollen Druckform auf weißes geleimtes Papier verdruckt; nach dem Trocknen der Schicht darf der Druck beim Überwischen mit einem in Alkohol getauchten Schwamm die unbedruckten Stellen des Papiers nicht färben. Die einfachste praktische Probe besteht

<sup>1) &</sup>quot;Techn. Mitteilungen f. Malerei", 1908, Bd. 25, S. 9; aus "Proc. of the Roy. Soc."

aber darin, daß man einen Druck mit der betreffenden Farbe herstellt und denselben nach dem Trocknen in der üblichen Weise mit Spirituslack <sup>1</sup>) lackiert.

# Verhalten gegen Leinöl bezw. Firnis; Ölechtheit.

Manche Teerfarben bezw. Farblacke verändern, mit Öl oder Firnis gerieben, die Farbe im Aufstriche bezw. Aufdrucke relativ rasch. Diese Erscheinung tritt aber nicht nur bei lichtunechten Farblacken auf, sondern wurde auch bei einigen sehr lichtechten Pigmenten beobachtet. Die mit einem Metall verbundenen Farbstoffe, also die richtigen Farblacke, zeigen diese Eigenschaft nicht, wohl aber kann man dieselbe bei gewissen Pigmentfarben sowie bei Mischungen von solchen Farbstoffen mit Substraten beobachten. Thioindigorot B und BA mit viel Zink- oder Bleiweiß und Leinöl gerieben, wird bald zerstört, während derselbe Farbstoff als Aquarellfarbe sich lichtechter als Indigoblau erweist, das übrigens auch als Firnisfarbe empfindlich ist. Eibner²).

Ölechtheit. Man pflegt als ölechte Farben jene zu bezeichnen, welche in Öl unlöslich sind und durch dasselbe bezw. den Firnis nicht im Tone verändert werden.

Zur Prüfung einer Farbe auf Ölechtheit bedruckt man gut geleimtes Papier mit einer entsprechend starken Schicht der betreffenden ölgeriebenen Farbe und überdruckt diese, wenn die Farbe gerade noch klebend ist, zum Teil mit einer hellen mageren Deckfarbe, am besten mit Firnis geriebenem Zinkweiß. Im Falle das zu prüfende Pigment nicht ölecht ist, wird die Farbe desselben nach einiger Zeit in die Zinkweißschicht eindringen und diese färben. Bleibt die Zinkweißschicht ungefärbt, so ist das geprüfte Pigment für graphische Zwecke als ölecht oder nicht durchschlagend zu bezeichnen.

Eine andere Probe auf Ölechtheit ist die sogen. Auslaufprobe. Man behandelt das betreffende Pigment mit reinem Leinöl und schüttelt einige Male damit unter zeitweiligem Erwärmen im Wasserbade, worauf man einen Tropfen der Flüssigkeit auf weißes Filtrierpapier bringt. Im Falle das betreffende Pigment ölunecht ist, bildet sich um die Farbe eine gefärbte Ölzone<sup>3</sup>).

Gewöhnlich sind Farben, welche ölunecht sind, auch spritunecht.

<sup>1)</sup> Siehe dieses Werk, Bd. II, S. 172 bis 174.

<sup>2)</sup> A. Eibner, "Malmaterialienkunde" 1909, S. 223.

<sup>3)</sup> Eibner, a. a. O.

Folgende Zusammenstellung zeigt das Verhalten der Farblacke von Farbstoffen einiger Farbenfabriken zum Teil nach fremden Angaben, zum Teil auf Grund eigener Untersuchungen bezüglich Öl-, Wasser- und Spritechtheit (Lackierfähigkeit). Es wurde der Einheitlichkeit halber die von den Höchster Farbwerken gewählte Abstufung 1) angenommen.

Farbstoffe von Meister Lucius & Brüning in Höchst a.M.

Farblacke	Ölechtheit	Wasser- echtheit	Sprit- echtheit
Normalgelb 5 GL	I	3-4	2
" 3 GL	I	3 - 4	2
Naphtholgelb SL	I	3	I — 2
Hansagelb $G$	I	I	I
"5 G	1 2	I	I
Pigmentchromgelb L, Teig	5	I	4-5
Alizarinorange N	2	I	3
Pigmentechtrot HL	2	I	2 — 1
Pigmentscharlach G	I	3-2	2 — I
Lackrot P, Teig	I	I	3 - 4
Alizarin RX, Teig	I	I	I
" IB, extra	I	I	I
Pigmentscharlach 3 B	I	3	I
Bromofluoresceïn A, extra	3	I	1-2
Lackbordeaux B, Teig	I	1	2 - 3
Säurealizarinblau 2 B	I	I 2	2
Alizarindirektblau B		2	4
EB		2	4
Alizarinviolett R		I	I
Alizaringrün G		ī	3 4
		•	3 T

#### Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Farblacke	Ölechtheit	Wasser- echtheit	Sprit- echtheit
Permanentrot 2 G	ı	I	I
" 6 B (Barytlack)	I	I	I
Permanentorange R (Barytlack)	I	I	I
Eosin, extra, kristallisiert (Bleilack auf			
Minium	2	2	2

#### Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Comp. in Elberfeld.

Farblacke	Öl- echtheit Sprit- echtheit Sprit- echtheit Bemerkungen
Heliochromgelb GL	$ \begin{vmatrix} \mathbf{I} - 2 & \mathbf{I} & \mathbf{I} - 2 \\ 2 & \mathbf{I} - 2 & 2 \\ \mathbf{I} - 2 & \mathbf{I} & \mathbf{I} - 2 \\ 2 & \mathbf{I} & 2 \\ 2 & \mathbf{I} - 2 & 2 \end{vmatrix} $ Pigment-farben.

ı) ı = unlöslich, 2 = etwas löslich, 3 = löslich, 4 = stark löslich, 5 = sehr stark löslich.

Farblacke	Öl- Wasser- Sprit- echtheit echtheit	Bemerkungen
Heliopurpurin 3 BL und 5 BL	I-2     I-2     2       2     3     I-2       2     2     2       I     3     2       I-2     I     I-2       I     3     I-2       I     I-2     I-2       I	Saure Farbstoffe. Barytfällungen.
Alizarinrot Brillantalizarinbordeaux R	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Alizarin- farbstoffe in Teig.
Auramin O Brillantgrün Chinagrün, kristallisiert Türkisblau GL, extra Methylenblau BB Viktoriablau B Methylviolett	1 3 4 3 3 4 - 3 4	Basische Farbstoffe.

# Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur.

Es gibt Teerfarbstoffe, welche zwar eine gute Verdruckbarkeit aufweisen, gut decken und sehr ausgiebig sind, aber die unangenehme Eigenschaft besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur zu sublimieren.

<sup>1)</sup> Wasserlöslicher saurer Azofarbstoff, siehe Staeble, a. a. O., S. 116.

Wenn ein mit dem betreffenden Farblack bedrucktes ungeleimtes Papierblatt zwischen anderen unbedruckten derartigen Blättern einem scharfen Druck ausgesetzt, z.B. in einer Kopierpresse, längere Zeit belassen wird, kann man bei solchen Farben die Beobachtung machen, daß das weiße Papier der unbedruckten Blätter mehr oder weniger in der Farbe des betreffenden Farblackes gefärbt erscheint. Derartige Farbstoffe sind für Druckzwecke ungeeignet.

#### Wärmebeständigkeit.

Farben, die bei Herstellung von Blechdrucken verwendet werden sollen, welche Drucke in der Wärme getrocknet werden, müssen eine gewisse Wärmebeständigkeit besitzen. Diese ist bei Mineralfarben im weitgehenden Grade vorhanden. Dagegen ist die Zahl der zu diesem Zwecke verwendbaren Pflanzen- und Teerfarben beschränkt. Zur Prüfung wird der betreffende Pigmentfarbstoff, Farblack oder dergl. mit Firnis gerieben, auf Blech aufgetragen und im Thermostaten einige Stunden lang auf die in Betracht kommende Temperatur (150 bis 180 °C) erhitzt. Nach dem Erkalten werden die erhitzten Proben mit gleichen, nicht erhitzten verglichen. Manche Pigmentfarben geben beim Erwärmen der mit Firnis geriebenen Farbe in einer Eprouvette auf obige Temperatur sofort farbige Farbstoffdämpfe ab, welche sich an den kalten Teilen des Rohres kondensieren. Derartige Farben sind gleichfalls, wenn es sich um das Bedrucken von Blechgegenständen, die nachträglich erwärmt werden sollen, handelt, nicht verwendbar.

## Deckfähigkeit (Deckkraft) 1), Färbevermögen.

Deckfähigkeit. Unter Deckfähigkeit einer Farbe versteht man die Eigenschaft derselben, das Durchscheinen der Unterlage, welche mit der betreffenden Farbe bedruckt ist, zu verhindern, die Unterlage zu "verdecken". Die Deckkraft wird daher um so größer sein, je dünner jene Farbschicht unter sonst gleichen Umständen sein kann, welche nötig ist, um das Durchscheinen der Unterlage zu verhindern.

Für den Praktiker, welcher sich mit Farbendruck beschäftigt und daher in die Lage kommt, mehrere Farben übereinanderdrucken zu müssen, ist die Kenntnis der Deckfähigkeit der Druckfarben von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit; sie bildet häufig ein Kriterium

<sup>1)</sup> Siehe E. Valenta, Zur Bestimmung der Deckkraft von Druckfarben, "Österr. Chem.-Ztg." 1901, S. 533.

für die Reinheit und gute Qualität mancher Farben und ist deshalb auch für den Fabrikanten und Farbhändler von Interesse.

Die Deckkraft eines Farbstoffes ist jedenfalls von mehreren Faktoren abhängig; es spielt hierbei das spezifische Gewicht, die Form und Größe der einzelnen Farbpartikel, ferner der Umstand, ob dieselben kristallinisch oder amorph sind, ob sie eine kleinere oder größere Opazität besitzen usw., eine Rolle. Tatsache ist, daß man, je nach der Herstellungsart einer Farbe, Produkte von sehr verschiedener Deckfähigkeit erhalten kann, wie man an den nach verschiedenen Methoden hergestellten Bleiweißsorten, an den Rußsorten, an dem auf nassem und trockenem Wege dargestellten Zinnober und anderem konstatieren kann. Bezüglich des Zusammenhanges zwischen Volumgewicht und Feinheit einerseits und der "Deckfähigkeit" einer Farbe andererseits stellte Mierzinsky¹) den Satz auf: Je größer die Feinheit und je geringer das Volumgewicht ein und derselben Farbensorte ist, desto größer ist die "Deckkraft". Bei weißen und bunten mineralischen Farben steht die Deckfähigkeit meistens im direkten Verhältnis zur Dichte der betreffenden Körperfarben.

Farbloses Glas ist durchsichtig. Pulvert man dasselbe, so wird es ein weißes, undurchsichtiges Pulver geben. Die Deckfähigkeit ist also durch das Pulvern größer geworden. Die einzelnen Teilchen sind natürlich an und für sich gerade so durchsichtig geblieben wie die ganze Masse, aber das Licht, welches auffällt, wird beim Ein- und Austritt in bezw, aus dem einzelnen Glasteilchen gebrochen und reflektiert und so diese Erscheinung hervorgerufen. Dasselbe ist bei jedem trockenen Farbpulver der Fall; je öfter sich Brechung und Reflexion an der Grenze zwischen Luft und Farbstoffkorn in einem Farbpulver wiederholen, also je feiner es ist, desto besser wird es decken. Wird aber zwischen die Teilchen des Farbpulvers eine Flüssigkeit von höherem Lichtbrechungsvermögen gebracht, wie das ja beim Anreiben der Farben mit Firnis der Fall ist, so wird die Durchsichtigkeit um so größer werden, je mehr sich der Brechungsindex der Flüssigkeit jenem der Farbpulverteilchen nähert, zugleich aber wird auch die Lebhaftigkeit (Tiefe) der Farbe zunehmen.

Auch die Vermehrung der Menge des Bindemittels gegenüber jener der Farbe übt einen Einfluß auf die Deckfähigkeit aus. Die

<sup>1) &</sup>quot;Handbuch der Farbenfabrikation" 1898, S. 198 ff.

größte Deckfähigkeit wird eine mit Öl oder Firnis geriebene Farbe dann besitzen, wenn nicht mehr als die zum Druck nötige Menge Firnis verwendet wird. Jedes Plus muß aus den oben angeführten Ursachen das Deckvermögen herabdrücken.

Was die Methoden der Prüfung einer Farbe auf deren Deckungsvermögen als Druckfarbe anbelangt, so sind dieselben in der Form. wie sie an verschiedenen Orten empfohlen wurden, ebenso einfach als ungenau. Meist wird die Probe im Vergleich mit einer anerkannt reinen Farbe derselben Art, welche man als "Standard" benutzt, durchgeführt, indem man entweder ermittelt, welche Mengen einer "Sightingfarbe" (für helle Farben benutzt man hierzu Ruß oder Knochenschwarz, für dunkle Barytweiß) einem bestimmten Quantum Farbstoff zugesetzt werden müssen, um beim "Standard" und der zu prüfenden Farbe dieselbe Intensität zu erzielen (Mischverfahren)<sup>1</sup>). oder es werden gleiche Gewichtsmengen der zu untersuchenden Farben mit einer gewogenen Menge Leinölfirnis oder Leinöl angerieben und auf einem Malerkarton derart mit dem Pinsel aufgetragen, daß der Grund überall völlig gedeckt ist und nirgends durchschimmert; man mißt nun die Größe der mit der geriebenen Farbe bedeckten Fläche, daraus ergibt sich das Verhältnis der Deckfähigkeit der geprüften Farbe zu jener der "Standard"-Farbe (Deckmethode).

Das erstere Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Deckfähigkeit und Färbekraft, das letztere gibt nur einen Anhaltepunkt zur Beurteilung der Deckfähigkeit einer Pigmentfarbe. Was die Genauigkeit beider Methoden anbelangt, so läßt dieselbe viel zu wünschen übrig. Die erstere erfordert, wenn untereinander vergleichbare Resultate erzielt werden sollen, die Verwendung derselben "Standard"- und derselben "Sighting"-Farbe, die zweite gibt aber schon wegen des Auftragens der Farbe mit einem Pinsel, wobei wohl schwerlich durchweg gleiche Schichten erzielt werden können, Resultate von zweifelhaftem Werte; aber auch angenommen, man vermeidet diesen Fehler, indem man die Farbe mittels Pressendruck

<sup>1)</sup> W. Flatt und J. F. Sacher empfehlen zur Bestimmung der Deckkraft von weißen Farben gleiche Teile einer dunklen Farbe, z. B. Ruß und Leinöl, einerseits mit der zu prüfenden, andererseits mit einer Vergleichsfarbe, deren Deckkraft = 1 gesetzt wird, auf einer entsprechenden Fläche in gleicher Schicht aufzutragen. Der hellere Aufstrich entspricht der besser deckenden Farbe. "Chem.-Ztg." 1911, Repert. aus "Farben-Ztg." 1910, S. 374.

aufträgt, wobei sehr egale Schichten erzielt werden, so hat man doch die Unannehmlichkeit, daß man, wenn ein Druck nicht genügt, mit dem zweiten Aufdruck warten muß, bis der erste trocken geworden usw., wodurch viel Zeit verloren geht und das Verfahren bei gewissen schwach deckenden Farben kaum anwendbar wird.

Nachdem man bei einiger Übung leicht imstande ist, unter Anwendung eines geeigneten Kolorimeters und entsprechend gefärbter Flüssigkeiten verschiedene Intensitäten ein und derselben Farbe zu vergleichen<sup>1</sup>), so versuchte ich es mit gutem Erfolg, das Kolorimeter zur Bestimmung der Deckfähigkeit von Druckfarben heranzuziehen.

Das Prinzip, welches dem im nachfolgenden beschriebenen "kolorimetrischen Verfahren zur Bestimmung der Deckfähigkeit von Druckfarben" zugrunde liegt, ist folgendes: Wird eine Druckfarbe auf einer schwarzen Fläche, welche alles Licht absorbiert, gleichmäßig in einer Schicht von bestimmter Dicke verteilt, so wird, wenn die Dicke der Schicht eine bestimmte Grenze nicht überschreitet, die Menge des von der Flächeneinheit reflektierten farbigen Lichtes eine kleinere sein als jene, welche von derselben Menge der in gleich dicker Schicht auf einer weißen Fläche gleicher Größe verteilten Farbe reflektiert wird.

Je größer die Deckfähigkeit einer Farbe ist, um so größer wird die Menge des reflektierten farbigen Lichtes (gleiche Umstände vorausgesetzt) bei Benutzung der schwarzen Unterlage gegenüber jener bei weißer Unterlage sein, da die erstere ja doch alles bis zu ihr durchdringende Licht verschluckt, während es bei der weißen Unterlage reflektiert wird.

Es handelt sich also nur darum, die in beiden Fällen reflektierten Mengen farbigen Lichtes zu messen, und man wird in der Lage sein, die Deckfähigkeit einer beliebigen Farbe durch das prozentuelle Verhältnis der beiden reflektierten Lichtmengen auszudrücken.

Die praktische Durchführung dieses Verfahrens ist sehr einfach. Man reibt die zu prüfende Farbe mit einer bestimmten, stets gleich groß zu nehmenden Menge dünnen Firnisses zu einer Druckfarbe und bedruckt mit Benutzung des lithographischen Steines oder einer Tonplatte in der Presse dann ein rein weißes und ein Stück mattes schwarzes Papier.

Dann wird das mit der Stanze ausgeschlagene Stück weißen unbedruckten Papieres unter den einen Zylinder, ein mit der

<sup>1)</sup> Siehe E. Valenta, Zur Prüfung von Druckfarben auf Lichtechtheit. "Österr. Chem.-Ztg." 1900, S. 265.

betreffenden Farbe satt bedrucktes Stück dieses Papieres unter den anderen Zylinder in die Vertiefungen gelegt. Nun wird das Flüssigkeitsrohr über dem weißen Papier mit einer Farbstofflösung gefüllt, deren Farbe mit jener der Druckfarbe übereinstimmt, und auf gleiche Farbstärke bei 100 Teilstrichen Flüssigkeitsniveau "W" eingestellt. Wir bringen nun an Stelle des weißen, mit Farbe bedruckten Papierblattes ein mit derselben Menge derselben Farbe bedrucktes Blatt schwarzen Papieres, dämpfen die Helligkeit des von der anderen Hälfte des Rähmchens reflektierten Lichtes so weit, daß beide Felder gleich hell erscheinen, und stellen auf gleiche Färbung beider Gesichtshälften ein. Dabei erhalten wir eine Teilstrichzahl S, welche jener Menge des farbigen Lichtes entspricht, die von der bedruckten schwarzen Fläche reflektiert wird.

Das Verhältnis S:W, in Prozenten von W ausgedrückt, gibt ein Maß für die Deckkraft des Farbstoffes unter der Voraussetzung, daß stets gleiche Mengen von Firnis bestimmter Viskosität und von der zu prüfenden Farbe in gleich dicken Schichten verwendet werden.

So ergab z. B.:

Zinnober des Handels eine Deckfähigkeit von 38,9 %.

Chromgelb eine solche von 62,8 %.

Krapprot entspricht 2,7 %.

Die Deckfähigkeit von Chromgelb, Zinnober und Krapprot verhält sich daher wie 62,8:38,9:2,7, d. h. das geprüfte Chromgelb besitzt eine 1,6 mal so große Deckfähigkeit als der Zinnober und dieser eine 14,4 mal so große als das Krapprot.

Die Methode gibt im Vergleich mit "Standards" unabhängige, ziffernmäßige, positive Resultate; sie ist, wenn eine Presse zur Verfügung steht, welche ein gleichmäßiges Aufdrucken der Farbe von der Tiefdruckplatte, dem Stein oder von der Tonplatte gestattet, leicht und rasch durchführbar.

Der Fehler, welcher (manuelle Fertigkeit im Gebrauch der Walze vorausgesetzt) beim Einwalzen der Druckplatte mit der betreffenden Farbe bei den verschiedenen, mit derselben Farbe zu bedruckenden Flächen entstehen kann, erscheint, wie ich mich überzeugt habe, für praktische Zwecke so gut wie belanglos. Da die Dicke der Farbschicht, wenn man die Vorsicht gebraucht, eine Tiefdruckform zu benutzen bezw. immer dasselbe Quantum Farbe auf derselben Fläche mit der Walze zu verteilen und dann erst den Stein oder die Tonplatte, von welchen gedruckt werden soll,

einzuwalzen, sehr wenig differiert, ist dieser Fehler selbst bei gut deckenden Farben ohne praktische Bedeutung. Wollte man denselben übrigens vollkommen unschädlich machen, so kann man ja leicht mit Hilfe der Wage bestimmen, wieviel Farbstoff auf gleich großen Flächen der betreffenden Papiere aufgetragen wurde, und diese Daten in die Berechnung der Deckfähigkeit einbeziehen.

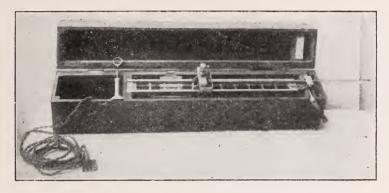


Fig. 46.

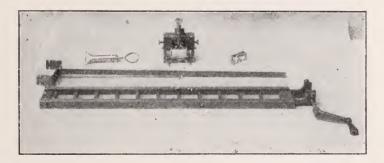


Fig. 47.

Den Fehler des Deckverfahrens (siehe S. 250) sucht Beck in Köln dadurch zu vermeiden, daß er einen Apparat konstruierte, welcher es gestattet, verschieden starke Schichten von großer Gleichmäßigkeit und genau zu messender Dicke auf Glasplatten herzustellen.

Der Genannte konstruierte seinen Apparat zur Ermittelung der Deckfähigkeit von Ölfarben von der Annahme ausgehend, daß die Deckfähigkeit einer Farbe umgekehrt proportional der erforderlichen Schichtdicke sei. Der Apparat ist im nachstehenden beschrieben und in den Fig. 46 bis 48 abgebildet<sup>1</sup>). Fig. 46 gibt eine Gesamtansicht des Apparates.

<sup>1) &</sup>quot;Chem.-Ztg." 1908, S. 958.

Derselbe besteht aus einem metallenen Gestell, in welchem mit Schrauben eine ebene Spiegelglasplatte von 4 cm Breite und 50 cm Länge gedichtet befestigt ist (Fig. 47). Die beiden Längsseiten des Gestelles sind durch kurze Zwischenstücke aus demselben Material verbunden, welche einen dreifachen Zweck haben. Einmal sollen sie zur Verstärkung des Ganzen dienen, dann sollen sie die Spannung im Innern der langen Glasscheibe verringern und ein Zerbrechen derselben verhindern, drittens dienen sie dazu, bei Beleuchtung der Scheibe von unten Schatten zu werfen, deren erstes Erscheinen auf der mit Farbe bestrichenen Glasscheibe als der Punkt betrachtet wird, bei welchem die Deckfähigkeit eben ihr Minimum erreicht.

Die Farbe wird mit Hilfe einer Spritze aus Metall mit breiter Schnauze durch einen Druck auf den Stempel aufgetragen, so daß sie die ganze Breite der Glasscheibe einnimmt. Das Verteilen der Farbe erfolgt mittels eines Schlittens, welcher auf dem Gestell gleitend und federnd mit Hilfe von Zahnstange, Zahnrad und Kurbelantrieb bewegt werden kann



Fig. 48.

(Fig. 48). Dieser Schlitten trägt, an einer Mikrometerschraube befestigt, eine Schneide, welche durch Drehen der ersteren höher oder tiefer gestellt werden kann. Um Beschädigungen des Glases zu verhüten, ist die Schneide mit einem Anschlag versehen, welcher eine Annäherung nur bis auf eine Entfernung von 0,05 mm gestattet. An der rechten Seite ist ein Abstreichmesser angebracht, zu dem Zweck, Ölfarbe von der Schneide abzunehmen und auf die Glasplatte zu drücken, welche sich bei der Bewegung des Schlittens dort angesammelt haben kann. Zum Durchleuchten der Glasplatte und der Farbenschicht darauf dient eine elektrische Glühlampe, welche unterhalb verschiebbar angebracht ist und durch Litze und Steckkontakt mit einer Stromleitung verbunden werden kann.

Man verfährt nun so, daß man den Schlitten, von links anfangend mit hoch gedrehter Mikrometerschraube über die Farbschicht gleiten läßt, welche sich auf der Glasplatte über mehrere der Gitterstäbe verteilt befindet. Die Schraube wird dann so weit angezogen, daß die Schicht eben ein wenig verteilt wird, und bei jedesmaligem Vorwärtsbewegen (von links nach rechts) wird durch das Abstreichmesser die angesammelte Farbe auf die Glasscheibe abgestrichen. Darauf wird die Schraube wieder etwas gelockert und der Schlitten rückwärts über die Farbe bewegt, alsdann die Schraube abermals angezogen, der Schlitten über die Farbe gezogen usw., bis schließlich ein Punkt erreicht wird, wo beim Abblenden allen Nebenlichtes die Schatten der unteren Querstäbe gerade sichtbar zu

werden beginnen. Dieser Punkt ist, nach Angabe des Konstrukteurs, bei einiger Übung so scharf wahrzunehmen, daß 1/100 mm Verschiebung vollkommen hinreicht, ihn herbeizuführen. Bei mehrfach wiederholten Versuchen wurden auch tatsächlich immer dieselben Zahlen erhalten. Sie sind in einer unten folgenden Tabelle in Hundertsteln von Millimetern angegeben. Nach Beck gestattet der Apparat auch eine Bestimmung der Ausgiebigkeit (siehe S. 256) von Farben, und zwar in einer und derselben Operation mit der Bestimmung der Deckfähigkeit. "Während hier die Dicke der deckenden Schicht abgelesen wird, muß man jetzt die Länge derselben messen. Man braucht nur noch die Spritze, welche von solchen Abmessungen und aus so leichtem Material hergestellt ist, daß ihr Gewicht 70 g nicht übersteigt, mit der Farbe gefüllt und nach dem Entleeren zu wägen und hat alle Daten für die Berechnung der Ausgiebigkeit (da die Breite der Schicht mit 4 cm ein für allemal bekannt ist). Zur Umrechnung auf die Volumeinheit dienen die bekannten spezifischen Gewichte. Die Schicht wird mittels der Spritze einige Millimeter dick aufgetragen und dann, wie vorher beschrieben, durch wiederholte Bewegung des Schlittens reduziert. Hierzu genügt im allgemeinen der Inhalt einer Spritze, dessen Gewicht bei den verschiedenen Materialien 5 bis 20 g beträgt. Bei sehr schlecht deckenden Substanzen, wie z. B. Bariumsulfat (Schwerspat) kann das Auftragen des Inhaltes von zwei Spritzen, also einem Gewicht von über 20 g entsprechend, erforderlich werden."

Farbe	Öl in Prozent	Dicke der Schicht in	Länge der Schicht in Zentimeter	Angewandte Substanz- menge in Gramm
Ölbleiweiß	9,7 10,0 9,7 9,6 10,1 21,0 25,0 25,0 17,0 15,0 19,0	78 79 80 86 100 68 75 81 83 95 110	18 18 21 16 29 20 18 14 16 19	14,0 13,5 15,5 13,3 25,6 9,2 9,9 7,8 10,0 14,0 13,7 28,5
Mennige für Anstrich Orangemennige, hell	7,0 15,0	58 70	33 36	21,4 22,0

Apparate, welche auf ähnlichen Prinzipien beruhen, wurden von H. Wolff<sup>1</sup>) und M. Ragg<sup>2</sup>) konstruiert.

Bei dem ersteren kommt ein Glaskeil zur Verwendung, welcher esermöglicht, eine keilförmige Farbschicht zu beobachten und jene Dicke

<sup>1) &</sup>quot;Farbenzeitung", Bd. 16, S. 2577; durch "Chem. Zentralblatt" 1911 (II), S. 809.

<sup>2) &</sup>quot;Farbenzeitung", Bd. 16, S. 2682; durch "Chem. Zentralblatt" 1911 (II), S. 1067.

der Farbschicht zu bestimmen, bei welcher ein auf demselben angebrachter schwarzer Längsstrich noch zu sehen ist. Beim letzteren wird ein Glastrog, in dem eine in Zentimeter geteilte Skala untertaucht, verwendet. Die um eine horizontale Achse drehbare Skala wird, nachdem der Trog mit Farbe gefüllt ist, so lange gedreht, bis von außen ein bestimmter Teilstrich in der Farbe oben sichtbar wird. Der dieser Lage entsprechende Winkel gibt ein Maß für die Deckfähigkeit der Ölfarbe.

Der Becksche Apparat eignet sich zur Bestimmung des Deckvermögens von stark deckenden Farben, wie dieselben zu Anstrichzwecken verwendet werden. Er hat, ebenso wie die beiden anderen erwähnten Apparate, den Nachteil, daß die Schichten nicht in trockenem Zustand geprüft werden, welcher Umstand nur dann gegenstandslos wäre, wenn Farben mit gleichem Ölgehalt verglichen werden.

Für minder gut deckende Farben, wie dieselben in den Drucktechniken am meisten verwendet werden, dürfte man mit dem Apparat übrigens kaum das Auskommen finden. Verfasser zieht deshalb die kolorimetrische Methode (siehe S. 251) vor und empfiehlt gleiche Volumina der betreffenden Farbpulver und gleiche Volumina Bindemittel zu verwenden, wenn es sich um die Prüfung nicht geriebener trockener Farben handelt.

Färbevermögen (Färbekraft), Ausgiebigkeit ist nicht mit Deckfähigkeit identisch, wenngleich bei gut deckenden Farben ein enger Zusammenhang zwischen beiden vorhanden ist. Bei weißen Farben ist die Größe des Färbevermögens ausschließlich eine Funktion des Deckvermögens. Bei bunten Farben kommt neben der Lichtreflexion auch noch die Lichtabsorption des betreffenden Farbstoffes in Betracht; es kann daher ein stark lichtabsorbierender Farbstoff, selbst, wenn er lasierend ist, ein gleiches oder größeres Färbevermögen besitzen als ein deckender helltöniger Farbstoff (Eibner a. a. O.).

Zur Untersuchung von bunten Druckfarben auf deren Färbevermögen wird in ähnlicher Weise vorgegangen, wie dies im zweiten Bande dieses Werkes bei Besprechung der Prüfung von Ruß¹) und schwarzen Druckfarben beschrieben wurde. Je 1 g der zu untersuchenden und jener Farbe, mit welcher dieselbe verglichen werden soll, wird mit 99 g Zinkweißdruckfarbe von konstanter Zusammensetzung verrieben und auf Kupferdruckpapier von einer Tiefdruckform, wie dieselbe bei Beschreibung der Prüfung von Druckfarben

<sup>1)</sup> Dieses Werk, II. Bd., S. 302.

auf Lichtechtheit (siehe S. 235) geschildert wurde, verdruckt. Die Beurteilung der so erhaltenen "satten" Drucke mit freiem Auge läßt in den meisten Fällen erkennen, daß der eine eine intensivere Färbung aufweist als der andere. Man wird daher den stärker gefärbten Druck im Kolorimeter mittels einer dieselbe Färbung aufweisenden Farbstofflösung gegen eine weiße Unterlage einstellen und die Flüssigkeitsschicht auf 100 Teilstriche durch Auffüllen mit Wasser bringen, dann den Druck gegen einen "satten" Druck mit der zweiten Farbe auswechseln und so lange Farbstofflösung ablaufen lassen, bis beide Gesichtsfelder im Apparat gleiche Färbung zeigen. Nun wird abgelesen. Die so erhaltene Zahl entspricht dem Färbevermögen der untersuchten Farbe in Prozenten, bezogen auf die ein größeres Färbevermögen aufweisende Farbe. Bei manchen Farben derselben Art ist das Färbevermögen auch ziemlich stark von der Dichte abhängig.

Eine Farbe, welche bei gleichem Pigment- und Firnisgehalt ein größeres Färbevermögen als eine andere besitzt, ist natürlich ausgiebiger als letztere.

Wenn der Praktiker von der Ausgiebigkeit einer Druckfarbe spricht und bemerkt, diese Farbe sei ausgiebiger als jene, so meint er damit gewöhnlich nur, daß er von der einen weniger braucht als von der anderen. Er pflegt auch die relative Ausgiebigkeit einer Druckfarbe durch praktische Druckversuche zu ermitteln. Hierzu muß bemerkt werden, daß der Farbverbrauch unter sonst gleichen Umständen nicht nur von der Zusammensetzung der Farbe selbst, sondern auch von der Art und Menge des Bindemittels beeinflußt wird. Eine Farbe trägt sich nämlich, unter sonst gleichen Umständen, je nach der Art des bei ihrer Herstellung verwendeten Firnisses, in stärkerer oder schwächerer Schicht auf, wodurch der Verbrauch verringert oder erhöht wird. Sehr störend auf die richtige diesbezügliche Beurteilung einer Farbe von Seite der Praktiker wirkt unter Umständen die Verwendung verschiedener Papiere. Mit ein und derselben Farbe unter Verwendung desselben Klischees kann, wenn eine Auflage auf zweierlei Papieren gedruckt wird, der Verbrauch an Farbe ein sehr verschiedener sein, da etwas rauhe und weichere Papiere stets mehr Farbe in Anspruch nehmen werden als glättere und härtere Papiere, weshalb bei vergleichenden praktischen Proben stets ein und dasselbe Papier verwendet werden soll 1).

<sup>1) &</sup>quot;Archiv f. Buchgewerbe" 1903, Bd. 40.

# Chemische Untersuchung der Druckfarben.

Die chemische Untersuchung angeriebener Druckfarben erstreckt sich sowohl auf die Prüfung des Firnisses, als auch auf die Untersuchung des Pigmentes. Um diese Untersuchungen durchführen zu können, muß der Firnis von der Körperfarbe, mit welcher derselbe angerieben war, getrennt werden. Diese Trennung bewerkstelligt man am besten durch Ausschütteln mit Petroleumäther (Siedepunkt unter 40 °C) in weithalsigen, mit gut eingeriebenen Stopfen versehenen Schüttelflaschen. Das Ausschütteln wird so lange wiederholt, bis sich das Pigment nach einiger Zeit Ruhe als pulveriger Bodensatz abgesetzt hat. Dann wird die klare überstehende Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen, frischer Petroleumäther zugegeben, von neuem geschüttelt usw.; auf diese Art wird das Pigment ausgewaschen und zuletzt auf das Filter gebracht.

Sollte bei dieser Behandlung die am Filter verbliebene Körperfarbe sich ballen, so ist dies ein Zeichen, daß ein Teil des Bindemittels ungelöst geblieben ist. In diesem Falle wird der Farbniederschlag mit anderen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform, Pentachloräthan und dergl.) behandelt, wodurch es meistens gelingt, auch die letzten Spuren des Bindemittels zu entfernen.

J. F. Sacher¹) schlägt vor, 2 g der fraglichen Druck- oder sonstigen Ölfarbe behufs quantitativer Ermittlung des Firnisgehaltes mit 10 ccm Chloroform 2 Stunden lang zu digerieren, dann 40 bis 50 ccm absoluten Alkohol zuzufügen, zu schütteln und nach dem Absetzen und Filtrieren den Rückstand nochmals mit Alkohol-Chloroform zu behandeln.

Nach dem Genannten sind auch Trichloräthylen, Tetrachloräthan, Perchloräthylen und Pentachloräthan zur Entölung von Farben geeignet.

# Untersuehung des Bindemittels (Firnis)2).

Ist der Petrolätherauszug abnorm gefärbt, so deutet dies auf das Vorhandensein eines fettlöslichen Farbstoffes in der betreffenden Farbe. Die Lösung des Bindemittels wird auf dem Wasserbad vorsichtig abgedampft, der Rückstand bei 105 °C einige Zeit im

<sup>1) &</sup>quot;Farbenzeitung" 1911, Bd. 16, S. 2683; durch "Chem. Zentralblatt" 1911, Bd. 2, S. 1068.

<sup>2)</sup> Siehe "Rohstoffe", Bd. II, S. 233.

Luftbad behandelt, um die letzten Spuren Lösungsmittel zu entfernen, worauf zur Prüfung desselben geschritten werden kann.

Die bei der Firnisuntersuchung üblichen Methoden wurden bereits im zweiten Bande dieses Werkes (S. 233) ausführlich besprochen. Der Vollständigkeit halber sei im folgenden der Untersuchungsgang kurz angeführt.

5 g Firnis werden mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge (80 g Ätznatron pro Liter Alkohol von 96 Volumprozent) auf dem Wasserbade unter Umrühren verseift.

Der alkoholfreie, fast trockene Rückstand wird mit heißem Wasser behandelt, wobei sich die entstandene Seife löst. Die Lösung samt den etwa vorhandenen unverseifbaren Stoffen wird in einen Schütteltrichter gebracht und mit Äther einige Male ausgeschüttelt. Dabei werden die unverseifbaren Stoffe vom Äther aufgenommen. Man vereinigt die ätherischen Lösungen und dampft auf dem Wasserbad in einer gewogenen Platinschale vorsichtig ab. Der Rückstand wird bei 100 °C getrocknet und gewogen. Bei reinem Leinölfirnis soll derselbe 5 % nicht überschreiten. Bei mit Harzölen oder Mineralölen verschnittenen Firnissen, wie dieselben häufig auch zur Herstellung billigerer Sorten von bunten Druckfarben verwendet werden, ist der Gehalt an unverseifbaren Stoffen zuweilen ein sehr großer, jedenfalls überschreitet er den obigen Maximalgehalt reiner Firnisse wesentlich.

Der Ätherrückstand, welcher die unverseifbaren Stoffe enthält, wird nun näher untersucht, wobei es sich empfiehlt, in folgender Weise vorzugehen.

Man bringt eine kleine Menge desselben in eine Probierröhre, übergießt mit ungefähr der gleichen Menge von Essigsäureanhydrid und schüttelt. Dann wird die Anhydridlösung abpipettiert, in eine weiße Porzellanschale gebracht und ein Tropfen Schwefelsäure (D=1,53) vom Rande der Schale aus zufließen gelassen. Bei Gegenwart von Harzöl entsteht eine violettrote Färbung (Storch-Liebermannsche Reaktion).

Da Mineralöl die Polarisationsebene nicht dreht, Harzöl aber eine starke Rechtsdrehung hervorbringt, kann diese Eigenschaft zur Kontrolle herangezogen werden, indem man eine Probe des unverseifbaren Anteiles mit einem nicht drehenden Lösungsmittel (Benzin) verdünnt und (wenn es die Färbung zuläßt) im Polarisationsapparat 1)

<sup>1)</sup> Siehe E. Valenta, "Rohstoffe d. graph. Druckgewerbe", Bd. II, S. 120.

die Drehung ermittelt. Konnte bei dieser Probe keine Drehung konstatiert werden und zeigt der untersuchte Firnis selbst aber eine größere oder geringere Rechtsdrehung, so läßt dies auf das Vorhandensein von Harz im Firnis schließen.

Behufs Konstatierung etwa vorhandenen Mineralöles prüft man das Verhalten des Rückstandes gegen Azeton. Harzöle lösen sich in Azeton in jedem Verhältnis, Mineralöle erst im 40 bis 70 fachen Volumen; eine Ausnahme macht das Petroleum, welches sich in 4 Teilen Azeton löst, aber wohl kaum in Druckfarben von Hause aus vorkommen dürfte.

Zur Trennung von Harz- und Mineralölen kann das Verhalten gegenüber einer Mischung von Alkohol und Chloroform 1) oder die vom Verfasser angegebene Methode mit Eisessig 2) verwendet werden.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässerige Seifenlösung wird durch Erhitzen am Wasserbad vom Äther befreit und mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die Fettsäuren und eventuell vorhandenes Harz ausscheiden. Zum Nachweis von Harz dient die Storch-Liebermannsche Reaktion (siehe oben), zur quantitativen Bestimmung das von Twitchell herrührende, im zweiten Band dieses Werkes<sup>3</sup>) ausführlich beschriebene Verfahren. Die Bestimmung von Verseifungszahl und Jodzahl, sowie das Verhalten gegen verschiedene Reagentien und die Hexabromidprobe<sup>4</sup>) geben Anhaltspunkte bezüglich etwaiger Zusätze von nicht oder schwach trocknenden Ölen, Tran und dergl.

Zu beachten ist hierbei, daß die extrahierten Bindemittel aus den Farben selbst stammende lösliche, anorganische Bestandteile (Linoleate, Resinate) enthalten können, insbesondere wenn Äther als Lösungsmittel verwendet wurde, ferner daß gewisse Farbstoffe, wie z. B. die roten Eisenfarben, von den Bindemitteln nicht unwesentlich angegriffen werden.

# Untersuehung der Körperfarben bezw. des in Petroleumäther unlösliehen Rückstandes bei angeriebenen Farben.

Behufs näherer Untersuchung erhitzt man eine trockene Probe der vorliegenden Farbe in einem Porzellantiegel. Treten bei schwachem

<sup>1)</sup> Siehe E. Valenta, "Rohstoffe d. graph. Druckgewerbe", Bd. II, S. 19.

<sup>2)</sup> Siehe "Dingl. polyt. Journ." 1884, Bd. 253, S. 418; ferner E. Valenta, "Rohstoffe d. graph. Druckgewerbe", Bd. II, S. 247.

<sup>3)</sup> S. 244.

<sup>4)</sup> Siehe "Rohstoffe d. graph. Druckgewerbe", Bd. II, S. 24, 25, 50, 245.

Erhitzen farbige Dämpfe auf, so ist ein unzersetzt flüchtiger Farbstoff vorhanden (siehe S. 248, 274 u. 275). Das Verhalten bei stärkerem Erhitzen im Porzellantiegel oder in einem einseitig geschlossenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glas gibt Anhaltspunkte, zu entscheiden, ob eine mineralische Farbe oder ein organischer Farbstoff bezw. Farblack vorliegt.

In letzterem Falle tritt Zersetzung des betreffenden organischen Farbstoffes unter Kohleabscheidung und Bildung brennbarer Gase ein; wird der Rückstand längere Zeit im Porzellantiegel geglüht, so verbrennt die Kohle und das Substrat, an welches der betreffende Farbstoff gebunden war, bleibt zurück.

Von den Mineralfarben, welche als Druckfarben Verwendung finden, sind nur wenige bei Glühhitze flüchtig, wie z.B. der Zinnober, und mit Ausnahme der Cyaneisenfarben (Berlinerblau), welche man gewöhnlich unter den künstlichen Mineralfarben zu führen pflegt, welche aber eigentlich organischer Natur sind, gibt keine beim Glühen einen kohlehaltigen Rückstand <sup>1</sup>).

Da die meisten Substrate, auf welche Pflanzen- und künstliche (Teer-) Farbstoffe gefällt werden (Tonerdehydrat bezw. Tonerdehydrat und Bariumsulfat), weiß sind, wird, im Falle die betreffende Körperfarbe einen weißen Glührückstand gibt, die Zusammensetzung dieses Rückstandes dem Prüfenden wesentliche Anhaltpunkte geben.

#### 1. Mineralfarben.

In der folgenden Tabelle ist das Verhalten der für die Herstellung von Druckfarben in Betracht kommenden mineralischen Körperfarben gegen diverse Reagentien zusammengestellt. Auf Grund dieser Daten und unter Benutzung des bei der Besprechung der einzelnen Farben Gesagten wird es, nachdem man festgestellt hat, daß die zu prüfende Farbe mineralischen Ursprunges ist (siehe oben), nicht schwer sein, dieselbe zu identifizieren.

I) Es kann aber geschehen, daß das Bindemittel nicht vollkommen durch die angewandten Lösungsmittel entfernt wurde. In diesem Falle ist natürlich das Auftreten von brennbaren Gasen und die Verkohlung, da dieselben von dem nicht vollständig entfernten Bindemittel herrühren, nicht maßgebend, doch läßt sich bei einiger Übung aus der in solchen Fällen nur geringen Menge solcher Gase usw. dieser Fehler erkennen, wie auch die Zusammensetzung der Asche es leicht gestattet, sich diesbezüglich zu orientieren.

I.	II.	III.	IV.	V.	
Pigment	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ätzammoniak	
W e					
Bleiweiß, $_{2}PbCO_{3}Pb(OH)_{2}$	heiß löslich, Entwick- lung von $CO_2$ , kalt, Niederschlag von $Pb Cl_2$	löslich unter $CO_2$ - Entwicklung	löslich	_	
Zinkweiß, Zn O	löslich	löslich	löslich	löslich	
Schwerspat (Blanc fixe), $Ba SO_4$	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlö <b>slich</b>	
Lithopone, $BaSO_4 + xZnS$	teilweise unter Entwicklung von $H_2S$ löslich, Rückstand: $BaSO_4$	teilweise unter Entwicklung von $H_2S$ löslich, Rückstand: $BaSO_4$	teilweise löslich	-	
Satinweiß, $Ca\ SO_4$ $+\ Al_9\ (OH)_6$	löslich	löslich	zum Teil löslich	_	
Magnesiaweiß, $Mg(OH)_2 \cdot Mg(CO_3)$	löslich	löslich	-	_	
Mischweiß, Al <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	löslich	löslich	löslich	_	
				Rote	
Mennige, $PbO + Pb_2O_3$	wird weiß unter Entwicklung von Cl	teilweise lös- lich, brauner Rückstand, bei Zucker- oder Alkoholzusatz völlig löslich	-	_	
$\begin{array}{c} \text{Chromrot,} \\ Pb  Cr  O_4 \cdot Pb  (OH)_2 \end{array}$	grün löslich, weißer Niederschlag	gelbe Lösung	gelbe Lösung	_	
Zinnober, Hg S	-	_	wird gelb- stichig	_	
Engelrot (Eisenoxyd), $Fe_2O_3$ , und andere Eisenfarben	schwer löslich, gelb	löslich gelb	-	÷	
Antimon- zinnober, $Sb_6 S_6 O_3$	löslich unter Hinterlassung von gelbem $Sb_2S_3$		leicht zersetzt	zersetzt	

VI.	VII.	VIII.		
		Verhalten vor der	n Lötrohr	
Schwefelammonium	Glühen an der Luft	auf der Kohle.  O = Oxydationsflamme, R = Reduktionsflamme.	in der Boraxperle	
Farben.				
wird schwarz	wird bleibend gelb- braun	O: braungelber Beschlag, R: Bleikorn	farblos	
nicht verändert	in der Hitze gelb, erkaltet weiß	O: gelber Beschlag, wird beim Erkalten weiß. Mit Kobalt- lösung nach dem Glühen grün	farblos	
nicht verändert	nicht verändert	O: nicht verändert, R: Bildung von Sulfid, gibt mit Säuren $H_2S$	trübe Perle	
nicht verändert	ähnlich dem Zink- weiß	ähnlich dem Zinkweiß	-	
keine Farb- änderung	keine Farbänderung	mit Kobaltlösung be- feuchtet und geglüht, blaue Färbung	_	
keine Farb- änderung	bleibt weiß	keine Veränderung	farblos	
keine Farb- änderung	bleibt weiß	mit Kobaltlösung be- feuchtet und geglüht, blaue Färbung	farblos	
Farben.				
wird schwarz	unverändert, bei starker Hitze gelber	O: gelb, R: Bleikorn	farblos	
wird schwarz	_	R: mit Soda geschmolzen und mit Wasser behandelt, gelbe Lösung, Bleikorn	R: Smaragdgrün	
	flüchtig	O: flüchtig, schweflige Säure wird gebildet	farblos	
wird dunkel	dunkler	dunkler	O: rotbraun, R: flaschengrün	
zum Teil löslich, wird dunkler	schmilzt zu einer grauen Masse	O: verbrennt unter Bildung v. schwefliger Säure und weißen Dämpfen	farblos	

I.	II.	III.	IV.	V.
Pigment	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ätzammoniak
				Gelbe
Chromgelb, $Pb Cr O_4$ u. a. Bleichromate	gelbe Lösung, weißer Niederschlag, in viel heißem Wasser löslich	gelbrote Lösung	heiß, orange Lösung	Lösung: gelb, Rückstand: weiß
Zinkgelb, $3(ZnCrO_4)$ . $\cdot K_2Cr_2O_7 + xZnO$	leicht löslich, gelb	leicht löslich, gelb	gelbe Lösung, weißer Rückstand, im Über- schuß löslich	Lösung: gelb Rückstand: weiß
Kadmiumgelb $CdS$	löslich unter H <sub>2</sub> S-Entwicklung, Lösung farblos	_	-	-
Barytgelb, gelbes Ultramarin, BaCrO <sub>4</sub>	löslich, Lösung gibt mit $H_2SO_4$ einen weißen Niederschlag	löslich, gelb	teilweise löslich	
Neapelgelb, $Pb Sb_2 O_6$	wird orange, dann weiß	löslich, weißer Niederschlag	orange	-
Massikot, Bleioxyd, Pb O	löslich, weißer Niederschlag, in viel heißem Wasser löslich	löslich	kochend löslich	_
Kasslergelb, (Pb Cl <sub>2</sub> ·7 Pb O)	löslich gelb, dann farblos; weißer Niederschlag in viel heißem Wasser löslich	löslich, weißer Niederschlag von Pb Cl <sub>2</sub>	löslich	
Rauschgelb, $As_2 S_3$	_	_	löslich, auf Zusatz von Säuren gelber Niederschlag	teilweise löslich
Gelber Ocker, Ton $+ Fe_2(OH)_6$	löslich mit gelber Farbe, Rückstand	löslich mit gelber Farbe, Rückstand	_	
D "			, .	Grüne
Berggrün $Cu\ CO_3$ $+\ x\ Cu\ (OH)_2$	löslich mit gelb- grüner Farbe	löslich blau	beim Kochen schwarz	löslich blau
Schwein- furtergrün, Mitisgrün, $Cu_3 (As O_3)_2 \cdot \cdot Cu (C_2 H_3 O_2)_2 \cdot \cdot Scheeles- grün, Cu_3 (As O_3)_2 \cdot \cdot x Cu (OH)_2$	gelbgrün, löslich	löslich	bläulich, beim Erhitzen rotgelb bis gelb	leicht löslich tiefblau

=	VI.	VII.	VIII.		
			Verhalten vor der	n Lötrohr	
	Schwefelammonium	Glühen an der Luft	auf der Kohle.  O = Oxydationsflamme, R = Reduktionsflamme.	in der Boraxperle	
	Farben.		-		
	wird schwarz	schmilzt zu einer gelben Masse	R: mit Soda ge- schmolzen gelbe wasser- lösliche Masse, Bleikorn	R: smaragdgrün	
Farbe unverändert –		-	O; in der Hitze gelber Beschlag, der beim Er- kalten weiß wird	R: smaragdgrün	
	-	wird braun unter Entwicklung von $SO_2$	O: brauner Beschlag	_	
F	arbe unverändert	_	R: zeigt gelbgrüne Färbung	R: smaragdgrün	
	wird schwarz- braun	schmilzt	O: Weiße Dämpfe	farblos	
	wird schwarz	schmilzt zu einer gelben Masse	R: Bleikorn	farblos	
	wird schwarz	schmilzt	R: Bleikorn	farblos	
	löslich, gelbe Lösung	flüchtig	Entwickelt nach Knoblauch riechende Dämpfe	_	
	_	wird dunkler (rotbraun)	O: rotbraun	O: rotgelb, R: flaschengrün	
	Farben.				
	wird schwarz	wird schwarz	wird schwarz	R: blaugrün	
	wird schwarz	wird schwarz	schwarz, unter Entwicklung weißer, nach Knoblauch riechender Dämpfe	R: blaugrün	

I.	II	III.	IV.	V.
Pigment	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ätzammoniak
			1	Grüne
Ultramaringrün	wird unter $H_2$ S-Entwicklung entfärbt	wie bei Salz- säure	- 1	-
Chromgrün, Seidengrün, Mischung von Berlinerblau mit Chromgelb	löslich grünlichblau, weißer Niederschlag	wird beim Kochen ent- färbt	gelbe Lösung, braune Flocken	-
Guignetsgrün, Chromoxydgrün, $Cr_2 O(OH)_4$	langsam, mit grüner Farbe löslich	_	_	-
Zinkgrün, Mischungen von Zinkgelb mit Berlinerblau und Schwerspat	löslich, gelbgraublauer Rückstand	löslich, gelb- graublauer Rückstand	gelb löslich, gelb- brauner Rückstand	gelbliche Lösung, blauvioletter Rückstand
				Blaue
Berlinerblau, $Fe_7 Cy_{18}$	grünlichgelb, mit viel Wasser wieder blau	beim Er- wärmen schmutziggrau, dann Entfärbung	Entfärbung, brauner Niederschlag	wirkt schwächer als Lauge
Ultramarinblau	Entfärbung unter $H_2S$ -Entwicklung	Entfärbung	<u> </u>	_
Kobaltblau	kochend, etwas löslich rötlich¹)	_		-
			1	/iolette
Ultramarinviolett	wird unter $H_2S$ - Entwicklung entfärbt	wird zersetzt		-
				Braune
$Umbra, Fe_2 (OH)_6 \\ \cdot Mn_2 (OH)_6 \\ + Ton$	teilweise löslich	teilweise löslich	_	-
Manganbraun, Bister $Mn O \cdot Mn_2 O_3$ $\cdot 3 H_2 O$	löslich unter <i>Cl</i> -Entwicklung	löslich rosa		-
Kasslerbraun (erdige Braun- kohle)	_	-	löslich mit brauner Farbe, Rückstand dunkelbraun	zum Teil braun löslich

<sup>1)</sup> Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Hitze (grauweißer Rückstand); Filtrat der verdünnten

VI.	VII.	VIII.				
¥ 1.	V 11.	Verhalten vor de	m Lötrohr			
Schwefelammonium	Glühen an der Luft	auf der Kohle.  O = Oxydationsflamme, R = Reduktionsflamme.	in der Boraxperle			
Farben.						
—	unverändert	unverändert	_			
wird schwarz	wird braungelb	O: braungelb, R: mit Soda gelbe Schmelze, Bleikorn	O: gelbbraun, R: grün			
-	wird dunkler	wird dunkler	grün			
-	wird braungelb	R: mit Soda gelbe- Schmelze mit braunen Teilchen (Eisenoxyd); wässerige Lösung gelb	O: rötlich braun, R: grün			
Farben.						
wird dunkel- farbig	wird braunschwarz (kalt rotbraun)	O: rotbraun, R: schwarz	O: gelbbraun, R: flaschengrün			
-	keine Farbändernng	keine Farbänderung				
-	unverändert (Smalte schmilzt)	wird dunkler	R: intensiv blau			
Farben.						
	_	_	_			
Farben.						
wird dunkler	wird dunkler	mit Soda geschmolzen grüne Schmelze	O: violett			
	Farbe unverändert	wie bei Umbra	O: violett			
braune Lösung	Farbe wird zerstört unter Entwicklung brennbarer Gase	-	_			

Lösung rötlich, gibt mit Schwefelammonium einen dunkelbraunen Niederschlag.

Von Wichtigkeit bei der Untersuchung solcher Farben ist das Verhalten derselben auf der Kohle vor dem Lötrohre, desgleichen dasjenige in der Boraxperle. Zur Durchführung wird das zu untersuchende Material in ein auf einem Stück Holzkohle befindliches kleines Grübchen gebracht. Mittels eines "Lötrohres" (siehe Fig. 49)



mit dem Munde Luft in eine kleine Flamme geblasen. Als Flamme genügt jene einer Rüböldochtlampe. Das Grübehen mit dem Material wird nun entweder in den äußeren Flammenkegel (Oxydationsflamme), Fig. 50, oder in den inneren Flammenkegel (Reduktionsflamme) gebracht.

Zur Ausführung der Boraxperlprobe wird ein Stück Platindraht am Ende zu einer Öse (^) gebogen; in diese Öse bringt man, am besten durch wiederholtes Eintauchen des glühenden Drahtes in Boraxpulver, eine genügende Menge dieses Salzes, das nun in der Lötrohrflamme so lange erhitzt wird, bis es zu einer klaren, durchsichtigen Glasperle



Fig. 49.

Fig. 50.

geschmolzen ist, welche die Öse ausfüllt. Auf diese Perle bringt man eine kleine Menge der gepulverten Farbe und erhitzt in der Oxydationsbezw. Reduktionsflamme zum Schmelzen. Gewisse Elemente bewirken be-

stimmte Färbungen der Perle, z. B. Kobalt blau (siehe die Tabelle S. 267).

Diese Proben erfordern wenig Hilfsmittel, sind leicht auszuführen und geben in vielen Fällen allein schon genügend Anhaltpunkte zur Identifizierung einer mineralischen Farbe.

# 2. Körperfarben aus natürlichen organischen Farbstoffen.

Die Untersuchung organischer Farblacke gestaltet sich weit komplizierter, als jene der Mineralfarben, indem die Reaktionen, welche die organischen Farbstoffe, deren Zahl eine sehr große ist, zeigen, nicht so charakteristisch hervortreten. Die Farblacke aus natürlichen organischen Farbstoffen spielen heute in der Industrie der Druckfarbenherstellung für graphische Zwecke eine relativ kleine Rolle. Die für die betreffenden Farblacke üblichen Handelsbezeichnungen werden aber auch häufig manchen, aus künstlichen Farbstoffen hergestellten, oft sehr minderwertigen Farblacken gegeben, wodurch der Chemiker vor die Aufgabe gestellt werden kann, zu konstatieren, ob ein natürlicher Farbstoff oder ein Surrogat vorliegt.

Für denjenigen, welcher sich oft mit der Prüfung solcher Farben beschäftigen muß, empfiehlt es sich, eine Zahl von Farblacken, welche aus reinen natürlichen Farbstoffen hergestellt wurden, zu eventuellen Vergleichen bereitzuhalten.

Zur Identifizierung der aus natürlichen Farbstoffen hergestellten Farblacke übergießt man eine Probe mit stark verdünnter Salzsäure, filtriert die erhaltene Lösung ab und verwendet diese, eventuell vorher entsprechend abgestumpfte Lösung unter Benutzung der in umstehender Tabelle<sup>1</sup>) angeführten Reagenzien zur weiteren Untersuchung.

#### 3. Körperfarben aus Teerfarbstoffen.

Ein systematischer, auf der chemischen Zusammensetzung basierender Gang, wie der Chemiker denselben bei Untersuchung von anorganischen Substanzen in Gemengen benutzt, existiert bis heute für die Teerfarblacke nicht. Es wäre wohl möglich, mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln die Farbstoffe, welche die Basis der Farblacke bilden bezw. zu deren Herstellung verwendet werden, in die auf Seite 127ff. angeführten Gruppen zu bringen und dann näher zu untersuchen, wenn die unveränderte Abscheidung derselben aus den Farblacken immer durchführbar wäre. Dies ist aber leider nicht der Fall. An verschiedenen physikalischen Eigenschaften des betreffenden Farblackes, wie z.B. seiner Wasser- und Alkohollöslichkeit, seinem spezifischen Gewicht, seiner Farbnuance, Lichtechtheit, der spektralen Zusammensetzung der von ihm reflektierten Lichtstrahlen u. a., findet der mit den Teerfarbstoffen vertraute Chemiker oft wertvolle Anhaltepunkte, insbesondere, wenn es sich um einzelne Farblacke und nicht um Mischungen handelt.

Von Wert für die Beurteilung eines Farblackes bezüglich Er kennung des zu seiner Herstellung verwendeten Farbstoffes ist die Kenntnis der Löslichkeit in heißem Wasser, Alkohol, Essigsäure (Eisessig), Natronlauge und Schwefelsäure, sowie das Verhalten gegen

<sup>1)</sup> Nach J. Bersch, "Die Malerfarben und Malmittel" 1905, S. 312 ff.

#### Verhalten der natürlichen Farbstoffe

Name des Farbstoffes	Verdünnte Säuren	Natronlauge	Kalkwasser	Konzentrierte Salpetersäure	Alaunlösung
Karmin und andere Lack- farben aus Cochenille	rote Lösung	violette Lösung	dunkler		•
Krapp	rote Lösung	roter Niederschlag	- 1	_	roter Niederschlaį
Rotholz	rote Lösung	violette Lösung	karminroter Niederschlag	_	roter Niederschlag
Kreuzbeeren	gelbe trübe Lösung	gelbrot	grünlicher schwacher Niederschlag	rotbraun	blaßgelb
Gelbholz	hellgelbe Lösung	schmutzig- braunrot	dunkler	schwacher Niederschlag	hellgelber Niederschla
Querzitron	hellgelb	dunkler	dunkler	Aufhellung	heller schwacher Nieder- schlag
Indigo	nicht verändert	_	_	gelb	_
Blauholz	rötliche Lösung	violett	blau	gelb	schmutzig- violett
Indischgelb (Püree)	hell- gelbliche Lösung	dunkles Gelb	_	_	

eine salzsaure Zinnsalzlösung und die Untersuchung der Asche (Substrat). In dem Werke von G. Zerr: "Bestimmung von Teerfarbstoffen in Farblacken") hat der Autor den Versuch gemacht, unter Benutzung des Verhaltens der diversen Farblacke gegenüber verschiedenen Reagenzien eine empirische Gruppierung durchzuführen. Er hat zu diesem letzteren Zweck eine große Anzahl von Farblacken untersucht und die Resultate tabellarisch zusammengestellt.

Die in den am Schlusse des Buches (S. 280 bis 292) befindlichen Tabellen enthaltenen Daten, verschiedene für die Zwecke der Herstellung von Druckfarben verwendete Farblacke betreffend, sind zum Teil dem obengenannten Werke entnommen, zum Teil sind sie das

<sup>1)</sup> Dresden 1907.

gegen verschiedene Reagentien.

Zinnsalzlösung	Eisenchlorid- lösung	Kupferazetat- lösung	Leimlösung	Bemerkungen
		_	_	In Ammoniak mit roter Farbe löslich
roter Niederschlag	_	_	_	_
hochroter Niederschlag	violetter Niederschlag	violettroter Niederschlag	_	_
grüngelber schwacher Niederschlag	olivengrün	schmutziggelb	schwacher Niederschlag	_
grüngelber schwacher Niederschlag	braungelber Niederschlag	-	starker Niederschlag	Mit Bleizuckerlösung orangeroter Niederschläg
rotgelber Niederschlag	schwarzgrüner Niederschlag	grüngelber Niederschlag	rötlicher Niederschlag	_
-	_	_	_	Der trockene Farbstoff liefert beim Erhitzen purpur- rote eigentümlich riechende Dämpfe, ist in Schwefel- säure löslich, verküpbar
violett	dunkel	_	starke Fällung	Auf Zusatz von Kalium- bichromatlösung zur wässe- rigen Farbstofflösung wird diese blauviolett und dunkelt an der Luft nach
-	_	_	_	Asche weiß, besteht fast nur aus Magnesia; charak- teristisch ist auch der eigen- tümliche Geruch der Farbe

Resultat eigener diesbezüglicher Versuche; sie dürften dem Farbenchemiker bei der Untersuchung von Farblacken unter Umständen recht gute Dienste leisten.

Bei Ermittelung des Verhaltens der betreffenden Farblacke gegen die in diesen Tabellen angeführten Lösungsmittel und Reagenzien verfährt man wie folgt:

Löslichkeit in heißem Wasser. Man übergießt in einer Eprouvette eine kleine Menge Farblack, der zu allen diesen Proben feinst gepulvert sein soll, mit Wasser und kocht. Aus der Farbe der Lösung nach Absitzen des Lackes, ferner aus dem Umstande, ob die Lösung fluoresziert usw., lassen sich Schlüsse auf die Natur des angewandten Farbstoffes ziehen. — Für den Drucker ist diese Probe auch insofern von Wert, als ein Farblack, welcher leicht

Farbstoff an Wasser abgibt, wie dies bei den mit ziemlich löslich bis leicht löslich bezeichneten Farbstoffen der Tabelle der Fall ist, für die Zwecke des Stein- und Lichtdruckes nicht verwendbar ist. (Solche Farblacke "gehen ins Wasser", wie der Drucker zu sagen pflegt; man erhält damit farbige Weißen.)

Löslichkeit in Alkohol. Man übergießt eine kleine Menge Farblack in einer Proberöhre mit sogen. absolutem Alkohol und erwärmt, wenn nötig. Aus der Farbe, einer eventuell auftretenden Fluoreszenz, der größeren oder geringeren Löslichkeit bezw. der Unlöslichkeit lassen sich Schlüsse auf die Natur des Farbstoffes ziehen. Ist ein Farblack in Alkohol löslich, so kann man den Farbstoff durch Extrahieren einer größeren Menge Farblack im Extraktionsapparat vom Substrat trennen, und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels weiter untersuchen.

Für den Graphiker hat diese Probe auch den Wert, daß sie ihm angibt, ob ein Farblack zur Herstellung lackierfähiger Drucke geeignet sei oder nicht. Farblacke, welche sich bereits in kaltem Alkohol lösen, und welche in den erwähnten Tabellen als ziemlich löslich bis leicht löslich bezeichnet sind, eignen sich zum genannten Zweck nicht.

Löslichkeit in Säuren. Die Löslichkeit mancher Farbstoffe in Essigsäure (Eisessig) gibt uns, mit anderen Reaktionen kombiniert, gleichfalls ein Mittel an die Hand, dieselben in Farblacken zu erkennen und gewisse Farblacke, voneinander zu unterscheiden.

Schwefelsäure. Wichtiger ist das Verhalten der Farblacke gegen konzentrierte Schwefelsäure. Man behandelt, im Fall der Farblack an Alkohol löslichen Farbstoff abgibt und der mit Alkohol extrahierte Farblack einen gefärbten Rückstand liefert, diesen Rückstand, beziehungsweise den Farblack selbst mit Schwefelsäure von 66 ° Bé. Bei dieser Operation wird der Farblack stets zersetzt. Das Substrat, das bei den in den graphischen Druckgewerben verwendeten Farblacken fast immer aus Tonerde besteht und bei sauren Farbstoffen neben Tonerde noch Bariumsulfat (von der Fällung herrührend oder direkt zugesetzt) enthält, geht größtenteils in Lösung. Der Farbstoff löst sich häufig, verändert die Nuance bezw. die Farbe, und man hat durch diese Farbänderung Anhaltepunkte zur Erkennung desselben. Man gießt nach erfolgter Lösung einen Teil der Lösung in ein größeres Becherglas voll Wasser und beobachtet das Verhalten. Viele Farb-

stoffe nehmen bei dieser Behandlung sofort die ursprüngliche Farbe wieder an, bei anderen verschwindet die Farbe ganz oder teilweise, sie kehrt bei längerem Stehen bei gewissen Farbstoffen wieder zurück, welche Rückkehr entweder direkt oder durch verschiedene vorhergehende Abstufungen erfolgt.

Als weitere Operation, um gewisse Gruppen von Farbstoffen zu trennen, ist das Verhalten der mit Lauge von 12 ° Bé. neutralisierten schwefelsauren Lösung gegen Äther beim Schütteln zu erwähnen. Einige basische Farbstoffe färben, so behandelt, den Äther und lassen sich daher durch diese Reaktion von, ganz ähnlich gefärbte Farblacke liefernden sauren Farbstoffen unterscheiden (siehe G. Zerr, a. a. O.).

Natronlauge. Das Verhalten der zur Herstellung von Farblacken verwendeten Farbstoffe gegen 40 gradige Natronlauge ist in manchen Fällen für die Erkennung eines Farbstoffes von großer Wichtigkeit, z.B. nehmen Farblacke aus Lackrot P (von Meister Lucius & Brüning) beim Behandeln mit 40 gradiger Natronlauge eine schwarzblaue Farbe an.

Zinnchlorürlösung. Die für die Untersuchung benutzte Zinnsalzlösung besteht aus 95 g Zinnchlorür, welches in 15 bis 20 ccm Salzsäure und 500 ccm Wasser gelöst wird. Bei den meisten Farblacken aus Teerfarbstoffen tritt, wenn sie mit dieser Lösung behandelt werden, Entfärbung durch Reduktion ein. Aber die Zeit, welche hierzu nötig ist, variiert bei den in den Tabellen S. 280 angeführten Farbstoffen sehr stark. Manche Farblacke werden nach Verlauf von wenigen Minuten, andere erst nach wochenlanger Einwirkung der Zinnsalzlösung entfärbt. Es empfiehlt sich, bei Anstellung dieser Probe stets gleiche Mengen von Farblack und Reagens zu verwenden und die Masse öfter durchzuschütteln.

Auch das spektroskopische Verhalten der Farbstoffe kann unter Umständen zur Identifizierung einzelner Farblacke mit Erfolg herangezogen werden. Bezüglich Durchführung solcher Untersuchungen sei auf das Werk: J. Formanek, "Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege", Berlin 1908 — 1913, verwiesen.

Zur Unterscheidung und Erkennung der neueren Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie gibt R. Staeble<sup>1</sup>) folgende Reaktionen nach Gruppen an.

<sup>1)</sup> A. a. O. S. 133.

Die Farbstoffe der Nitranilinrotgruppe (Kombinationen aus  $\beta$ -Naphthol mit Aminen ohne Sulfo- oder Carboxylgruppen) sind an der Löslichkeit in Äther erkennbar. Die Reaktion kann sowohl mit der Farbe, als auch am Druck ausgeführt werden. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Lauge treten meist charakteristische Verfärbungen ein. Ähnlich ist das Verhalten gegen Azeton bezw. Azeton und konzentrierte Lauge.

Konzentrierte Schwefelsäure löst blaurot bis rotviolett. Nach dem Verdünnen, mit Äther geschüttelt, nimmt dieser die Farbsäure auf und färbt sich gelblich. Auch diese Lösung wird durch Lauge charakteristisch verfärbt.

Die meisten dieser Farbstoffe sublimieren, in der Eprouvette erhitzt, leicht.

Die Farbstoffe der Lackrot- und Litholrotgruppe sind ebenfalls  $\beta$ -Naphtholfarbstoffe, zeigen keine Löslichkeit in Äther mehr, sind aber gleich den obigen in Azeton löslich. Lackrot P löst sich aus dem Lack leicht, Litholrot R schwerer in Azeton. Die Farbsäure ist bei beiden ätherlöslich; sie wird zum Unterschied von der vorigen Gruppe durch Lauge der Lösung entzogen. Für Lackrot P ist der Farbenumschlag der Azetonlösung beim Schütteln mit konzentrierter Natronlauge von Gelb in Violett charakteristisch. Die rötlich-gelbe Azetonlösung von Litholrot wird dagegen nur etwas röter; in der Durchsicht erscheinen Litholrotlacke blaustichig.

Die Farblacke der  $\beta$ -Oxynaphthoësäurekombinationen geben nichts mehr an Äther ab, die sulfierten auch nichts mehr an Azeton. Die verdünnte Schwefelsäurelösung färbt Äther rosa, Lauge entfärbt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst meist violett, in der Aminkomponente carboxylhaltige Farbstoffe blau. Die Farblacke haben Neigung zu Bronzeglanz.

Die Farbstoffe der Pigmentscharlachgruppe besitzen einen mehr oder minder deckenden Charakter, sie werden von konzentrierter Schwefelsäure orangerot gelöst; auch schwache Säuren bewirken eine solche Verfärbung. Äther nimmt aus der sauren Lösung nichts auf: die charakteristische Reaktion der Ponceaulacke gegenüber  $\beta$ -Naphthol- und Oxynaphthoësäurefarbstoffen.

Lacke aus Pigmentscharlach 3 B verfärben sich beim Erhitzen in trockenem Zustand zunächst nach Violettblau.

Die gelben Pigmentfarbstoffe und Lacke besitzen scharfe Gruppenreaktionen. Vor allem ist es das Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser.

Chinolingelblacke werden selbst heiß nicht reduziert, Naphtholgelblacke und Pyrazolonfarblacke häufig in der Kälte, immer beim Kochen. Bei Naphtholgelb wird die Flüssigkeit an der Luft orange, bei den Pyrazolonfarblacken violett bis tief violett; Tartrazin, Pigmentehromgelb L. Pigmentechtgelb G und R. Echtlichtgelb G und 3 G. Normalgelb 3 GL, Pyrazingelb GG, Sulfongelb R, Radialgelb G und 3 G usw. zeigen dieses Verhalten, welches daher als Gruppenreaktion für Pyrazolonazofarbstoffe gelten kann (Staeble, a. a. O.). Die Farblacke der sulfierten Farbstoffe sind meist transparent, wenig wasserecht und sehr spritecht (mit Ausnahme von Sulfongelb). Die unsulfierten Farbstoffe gehen aus Druck und Lack sofort an Äther und Azeton; Litholechtgelb G und R gehen nicht in Äther.

Die Gruppe der Farbstoffe, welche Anthrachinonderivate darstellen, umfaßt drei Arten Farbstoffe: Beizenfarbstoffe, bei denen die Lackbildung durch Vermittelung der OH-Gruppen erfolgt; saure Farbstoffe, welche durch Bariumchlorid gefällt werden, und Pigmentfarbstoffe. Die erste dieser Gruppen, welcher das Alizarin und verwandte Farbstoffe angehören, ist durch Sonderreaktionen (siehe Farbstoffe) leicht zu erkennen. Die zweite Gruppe ist durch Verküpung von anderen Farbstoffen ähnlicher Nuance zu unterscheiden. Ihr gehören z. B. Säurealizarinblau BB, Helioechtviolett AL, die Helioechtblau und Alizarincyaningrün an; ferner die Höchster Alizarindirektfarben.

Zur dritten Gruppe zählen Siriusgelb und die eigentlichen Anthracenküpenfarbstoffe. Siriusgelb ist löslich in Äther, Azeton und Alkohol. Die Küpenfarben färben, durch Verküpung gelöst, ungebeizte Baumwolle charakteristisch. Hierher gehören: Indanthren, Flavanthren, Indanthrengoldorange, Helioechtgelbmarken, Algolblau 3 R u. a.

Die Farbstoffe der Indigogruppe lassen sich gleichfalls durch Verküpung identifizieren, wobei meist schwach gelblich gefärbte Küpen erhalten werden (im Gegensatz zu den Anthrazenküpenfarbstoffen). Außerdem ist ihr Verhalten beim Erhitzen und jenes gegen Azeton und Chloroform charakteristisch; z.B. geben die Ciba-Farben der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel beim Erhitzen in der Eprouvette farbige Dämpfe ab.

## Bestimmung des Farbstoffgehaltes von Teerfarblacken. Untersuehung des Substrates.

Eine für viele Zwecke genügende Bestimmung des Farbstoffgehaltes läßt sich durch Wägung der trockenen Körperfarbe und Ermittelung des Aschengehaltes erzielen. Diese Methode gibt zwar in den wenigsten Fällen genaue Resultate, weil einerseits viele Farbstoffe zur Farblackherstellung verwendet werden, welche selbst größere Mengen Aschenbestandteile enthalten, und andererseits verschiedene Substrate durch das Glühen verändert werden, doch läßt die Aschenbestimmung ein genügend zuverlässiges Urteil darüber zu, ob der Farbstoffgehalt nicht in einem ungerechtfertigten Verhältnis zum Preise des Farblackes steht.

Untersuchung des Substrates. Die Feststellung der Natur des verwendeten Substrates geschieht durch Untersuchung der Asche des betreffenden Farblackes. Einige einfache Proben kann man auch mit dem Lack selbst vornehmen. Braust derselbe beim Übergießen mit Säuren auf, so ist auf die Gegenwart eines Carbonates, z. B. Kreide, zu schließen. Entwickelt sich Schwefelwasserstoff, so dürfte derselbe von Schwefelzink (Lithopone) herrühren. Entsteht beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor, so deutet dies (bei roten Farbstoffen) auf das Vorhandensein von Mennige. Auch Chromate, wie z. B. Chromgelb, Zinkgelb, entwickeln mit Salzsäure Chlor. Diese Verbindungen werden aber selten als Substrate verwendet und sind dadurch leicht erkennbar, daß die betreffenden Lacke, mit Lauge erwärmt und filtriert, eine gelbe Flüssigkeit geben, welche, mit Salzsäure und Alkohol erwärmt, grün wird und nach Aldehvd riecht.

Spezifisch schwere Farblacke mit weißer Asche enthalten gewöhnlich Schwerspat. Die lasierenden Farblacke enthalten in den meisten Fällen Tonerdehydrat als Substrat.

Die qualitative chemische Analyse gibt Aufschluß über die Art des Substrates. Da die basischen Farbstoffe meist mit Tannin und Brechweinstein gefällt werden, enthält die Asche der betreffenden Farblacke neben dem Substrat Antimon. Zum Nachweise desselben behandelt man die Asche mit Salzsäure, filtriert die verdünnte Lösung und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Schwefelammonium digeriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Im Falle Antimon zugegen ist, entsteht ein orangefarbiger Niederschlag.

Bei Abwesenheit von Antimon und unter der Voraussetzung, daß Druckfarben aus Teerfarblacken meistens Tonerdehydrat, seltener Barytweiß, Zinkweiß, Bleiweiß, Mennige, Lithopone und Kaolin als Substrat enthalten, gestaltet sich die Untersuchung folgendermaßen:

A) Die Asche ist weiß. Es kann vorhanden sein: Tonerde, Barytweiß, Zinkweiß, Lithopone, Magnesia, Silikate, wie Kaolin, und dergl.

Man kocht die Asche mit Salzsäure. Sie löst sich vollkommen oder nur zum Teil auf.

I. Die Lösung bezw. das Filtrat der verdünnten Lösung wird fast zur Trockne eingedampft, in Wasser aufgenommen, mit essigsaurem Natrium versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Es entsteht ein weißer Niederschlag vom Zinksulfid — Zinkweiß, Lithopone  $^{i}$ ).

Das Filtrat oder die Flüssigkeit (wenn kein Niederschlag entstanden ist) wird gekocht, bis aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist, eventuell filtriert und mit Chlorammonium — Ammoniak (geringer Überschuß) versetzt. Weißer gallertartiger, beim Kochen flockig werdender Niederschlag — **Tonerde.** 

Das Filtrat vom Tonerdeniederschlag wird mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, weißer Niederschlag — Kalkverbindungen.

Das Filtrat vom Kalk wird mit einer Lösung von Natriumphosphat versetzt. Es entsteht nach und nach ein kristallinischer, weißer Niederschlag — **Magnesia**.

II. Der in Salzsäure unlösliche Teil der Asche wird, wie folgt, geprüft:

Vorprobe. Eine Probe derselben gibt auf der Kohle vor dem Lötrohr, in der Reduktionsflamme geglüht, eine weiße Masse, welche auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt (mit Bleinitrat getränktes Filtrierpapier färbt sich, darübergehalten, braun) — Barytweiß<sup>2</sup>).

Weitere Prüfung. Man schmilzt einen Teil des Rückstandes mit der fünf- bis sechsfachen Menge Natrium-Kaliumkarbonat, laugt

ı) Bei Gegenwart von Zinksulfid entwickelt die Asche, mit Salzsäure übergossen, Schwefelwasserstoff.

<sup>2)</sup> Der Gehalt an Bariumsulfat ist noch kein Beweis dafür, daß letzteres als Substrat benutzt wurde. Es kann derselbe auch davon herrühren, daß ein Farbstoff, welcher als Sulfosäure mit Bariumchlorid gefällt wurde, in der Farbe vorhanden ist, freilich wird dann die Asche nur kleine Mengen Bariumsulfat enthalten.

die Schmelze mit Wasser aus und filtriert. Der Rückstand löst sich vollkommen in Salzsäure auf, die Lösung gibt, mit Schwefelsäure versetzt, einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag — Barytweiß.

Das Filtrat vom wässerigen Auszug hinterläßt, mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, auf 110 °C erhitzt, mit Salzsäure aufgenommen, einen weißen Rückstand von Kieselsäure. Im Filtrat von der Kieselsäure erhält man mit Ammoniak einen flockigen weißen Niederschlag von Tonerdehydrat. Es ist **Kaolin** als Substrat verwendet worden.

NB. Die Tonerde kann auch von der Gegenwart durch starkes Glühen unlöslich gewordenen Aluminiumoxyds herrühren; in diesem Falle bleibt jedoch die Kieselsäureabscheidung (siehe oben) aus.

B) Die Asche ist bräunlich-gelb bis dunkelbraun gefärbt. Die Asche löst sich in heißer Salzsäure oder es bleibt ein weißer unlöslicher Rückstand, der sich auch beim Behandeln mit weiteren Mengen verdünnter Salzsäure nicht löst 1).

Beim Verdünnen der salzsauren Lösung entsteht ein weißer Niederschlag, welcher von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geschwärzt wird — Substrat: Bleioxyd, Bleiweiß.

Man fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtriert den Niederschlag (Schwefelblei) ab und versetzt das gekochte und mit etwas Salpetersäure oxydierte Filtrat oder bei Åbwesenheit von Blei die obige salzsaure mit etwas Salpetersäure oxydierte Lösung mit Ammoniak:

weißer flockiger Niederschlag - Tonerde.

brauner flockiger Niederschlag — Eisenoxyd (kann auch tonerdehaltig sein).

Zur Trennung der Tonerde vom Eisenoxyd wird der braune Niederschlag mit Natronlauge behandelt; es bleibt ein brauner Rückstand — Eisenoxyd. Das Filtrat gibt, mit Salmiak gekocht, einen weißen flockigen Niederschlag — Tonerde.

Hat man in einem Farblacke die Gegenwart von Antimon nachgewiesen (siehe S. 276) und liegt die Aufgabe vor, das Substrat, auf welches der betreffende Farbstoff gefällt wurde, zu ermitteln, so muß der Arbeitsgang S. 277 modifiziert werden.

In diesem Falle behandelt man die Asche des betreffenden Farblackes am Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt

<sup>1)</sup> Derselbe wird nach AII weiter untersucht.

die heiße Lösung entsprechend und filtriert einen etwa verbleibenden, in Salzsäure unlöslichen Rückstand ab.

Dieser Rückstand wird mit heißer, verdünnter Salzsäure ausgewaschen und nach dem Arbeitsgange auf S. 277, II weiter geprüft.

In das Filtrat von dem in Salzsäure unlöslichen Teile leitet man Schwefelwasserstoff. Ist der entstandene Niederschlag orangerot gefärbt, so war nur Antimon, aber kein Blei vorhanden. Ist der Niederschlag aber bräunlichrotgelb bis braunschwarz gefärbt, so kann er neben Antimon auch Blei enthalten. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus.

Das Filtrat wird nach dem S. 277 u. 278 angegebenen Arbeitsgange auf Tonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia geprüft.

Der Niederschlag wird mit Schwefelammonium digeriert, der darin unlösliche Teil abfiltriert, mit verdünntem Schwefelammonium ausgewaschen und in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die so erhaltene Lösungs wird mit Natronlauge neutralisiert und mit einigen Tropfen Kaliummonochromatlösung versetzt. Entsteht hierbei ein gelber Niederschlag, welcher sich in Natronlauge löst und beim Ansäuren mit Essigsäure wieder herausfällt, so ist Blei vorhanden — Bleioxyd, Bleiweiß.

# Verhalten einiger Teerfarblacke gegen Reagenzien.

					280						
Zinnchlorurlösung	A THE STATE OF THE	nach 30 Stunden fast unverändert	unverändert nach 24 Stunden	rasche Entfärbung	langsame Entfärbung	wird sehr langsam und nur wenig ver- ändert	langsame Entfärbung (12 Tage)	fast keine Wirkung	Flüssigkeit: farblos, Niederschlag nach 2 Tagen, fast ausgebleicht	langsame Entfärbung (74 Stunden)	Entfärbung nach einer Stunde vollständig
Natronlauge		Flüssigkeit: violettstichig blau, Niederschlag: Farbe unverändert	blaurot, wenig löslich	bläulich-violett	ziegelrot	Farblack wird brauner, Flüssig- keit: farblos, klar	wird brauner	ohne Einwirkung	Flüssigkeit: farblos, Niederschlag: rötlich-violettbraun	Flüssigkeit: farblos, Niederschlag: tief braunrot	Flüssigkeit: rotbraun, Rückstand: weiß
Schwefelsäure 66 <sup>0</sup> Bé	Pigmentfarben	violette Lösung	rubinrote Lösung	indigoblaue Lösung	scharlachrote Lösung	rotviolette Lösung	karmoisinrote Lösung	indigoblaue Lösung (rötlich)	indigoblaue Lösung	blaue Lösung	karmoisinrote Lösung
Essigsäure	Rote Farben (Farblacke, Pigmentfarben).	heiß ziemlich löslich, bordeauxrot	wenig löslich, gelb Rückstand: braun	ziemlich löslich	unlöslich	unlöslich	Spuren löslich	unlöslich	löslich schmutzig- braunrot	löslich	ziemlich löslich
Alkohol	Rote Farb	unlöslich	unlöslich	Spuren löslich	unlöslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich gelblich-orange	ziemlich lös- lich, ponceau- rot	etwas löslich	löslich	ziemlich löslich
Heißes Wasser		unlöslich	unlöslich	stark löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	etwas löslich	löslich	ziemlich löslich
Farbe		Alizarin- bordeaux B	Alizarinrot, blaustichig, Tonerde- Farblack	Amarant B (Cassella)	Astazinrot B (B. A. S. F.)	Autolrot RL (B. A. S. F.)	Autolrot BL 1) (B. A. S. F.)	Autolrot RLP in Teig (B. A. S. F.)	Bordeaux RL (Cassella)	Bordeaux G (Beyer & Kegel)	Brillantcroceïn 3B (By.)

						201				
langsame Entfärbung	langsame Entfärbung	nach einer Stunde vollständige Ent- färbung	nach 9 Stunden voll- ständige Entfernung	langsame Entfärbung nach 4 bis 11 Tagen vollständig	I	I	langsame Entfärbung	nach 48 Stunden vollständig entfärbt	langsame Entfärbung über 60 Stunden	langsame Entfärbung, nach 7 Tagen vollständig
	teilweise Zer- legung	wird brauner, Flüssigkeit: bräunlichrot	tief braunrot, Flüssigkeit: blaß- gelblich	Flüssigkeit: rot- braun, Rückstand: braunrot	unverändert	unverändert	schwärzlich-blau- violett, Flüssig- keit: farblos	schwärzlich- rotviolett, Flüssigkeit: blaß- rötlich	bräunlicher, Flüssigkeit: farblos	vollständige Zerlegung
gelblich- karminrote Lösung	karmoisinrote Lösung	kirschrote Lösung	karminrote Lösung	Lösung: kirschrot bis bordeaux	dunkelgrüne Lösung	bräunlichgelbe Lösung	tief grünlich- blaue Lösung	dunkelbläulich- grüne Lösung	indigoblaue Lösung	Lösung blauschwarze
etwas löslich	Spuren löslich	etwas löslich	stark löslich	ziemlich löslich	unlöslich	etwas löslich, rotgelbe Lösung, fluoreszierend	ziemlich löslich	ziemlich löslich	stark löslich	wenig löslich
ziemlich lös- lich, rötlich- orange	Spuren Iöslich	Spuren löslich	ziemlich Iöslich	ziemlich lös- lich, goldgelb	unlöslich	unlöslich	etwas löslich, karminrot	ziemlich lös- lich, gelblich- rot	Spuren löslich	stark löslich
unlöslich	Spuren löslich	Spuren löslich	löslich	etwas löslich	unlöslich	unlöslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	stark löslich
Brillantlackrot R in Teig (M. L. B.)	Brillantkarmin L (B. A. S. F.)	Brillant- heliopurpurin B (By.)	Brillantponceau G (Cassella)	Brillantrot G u. R (B. A. S. F.)	Cibabordeaux <sup>2</sup> ) (Gesellsch. f. chem. Ind. Basel)	Cibalackrot B	Crocein- scharlach 10 B (By)	Echtponceau B (B. A. S. F.)	Echtrot BN (B. A. S. F.)	Echtrot AV (B. A. S. F.)

1) Nach Schultz, "Farbstoffabellen", 1911, S. 26, Paranitranilinrot, identisch mit Sitaarot (WtM) und Pigmentrot B u. G in Teig (M).

2) Die "Cibafarbstoffe" gehören der Indigogruppe an. Im einscitig geschlossenen Glasrohr erhitzt, geben sie farbige Dämpfe. Im Xylol sind sie löslich,

Farbe	Heißes Wasser	Mkohol	Essigsäure	Schwefelsäure 66 º Bé	Natronlauge 40 <sup>0</sup> Bé	Zinnchlorürlösung + Salzsäure
		Rote Farbe	en (Farblacke,	Rote Farben (Farblacke, Pigmentfarben).		
Eosin, diverse Marken (Bleifarblacke)	etwas löslich bis ziemlich löslich	ziemlich löslich bis stark löslich, Lösung fluores- ziert gelb oder grünlich	leicht löslich, Lösung: gold- gelb, klar	heller oder dunkler gelbe Lösung	anfangs wenig verändert, später braun, Flüssig- keit: violett	sofort gelblich- orange, Flüssigkeit: farblos, bleibt so
Erythrosin (Bleilarblacke)	Spuren lös- lich, grünliche Fluoreszenz	etwas löslich, gelbliche Fluoreszenz	etwas löslich, Lösung bräun- lich-gelb, klar	goldgelbe Lösung	nach längerem Stehen dunkel- bläulich-bordeaux- rot, Flüssigkeit: schwachbläulich, klar mit dunkel- grüner Fluoreszenz	gelber, dann Ziegel- farbung, Flüssigkeit: farblos, bleibt dann so
Flavopurpurin, Alizarin SDC (M. L. B.)	unlöslich	wenig löslich, gelbrot	wenig löslich, gelb, Rück- stand: un- verändert	rubinrote Lösung	blaurot, wenig löslich	unverändert nach 24 Stunden
Fuchsin, ver- schiedene Marken	je nach der Art der Fällung: ziem- lich löslich bis unlöslich	je nach der Art der Fällung: stark löslich bis ziem- lich löslich	mehr oder weniger stark löslich	intensiv hell- bräunlich-gelbe Lösung	anfangs wesent- lich brauner, später heller werdend, Flüssigkeit: dunkelbraun klar <sup>1</sup> )	wird sofort braun, nach 2 Tagen heller, Flüssigkeit: grünlich- grau, trübe
Hansarubin G (M. L. B.)	etwas löslich	unlöslich	ziemlich lös- lich, scharlach- rot	karminrote Lösung	Rückstand: rot- braun, Flüssigkeit: farblos	ändert die Farbe in kirschrot
Helioechtrot RL (By) 2)	unlöslich	etwas löslich	ziemlich lös- lich, gelbrot	rotviolette Lösung	ohne Einwirkung	langsame Entfärbung
Heliopurpurin 3 BL	unlöslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	braunrote Lösung	scharlachrot, dann bräunlich, Flüssig- keit: gelblich	wird rasch entfärbt (30 Minuten)
Heliopurpurin 10 BL	etwas löslich	ziemlich Iöslich	ziemlich löslich	himbeerfarbige Lösung	orange, klar	langsame Entfärbung (90 Stunden)

							- 28	83 —				
	langsame Entfärbung (12 Tage)	langsame Entfärbung (20 Tage)	in 4 Stunden entfärbt	in 24 Std. vollständige Entfärbung, Flüssig- keit: blaßgelblich	wird ziemlich rasch entfärbt	langsame Entfärbung nach einer Woche	wird fast schwarz, nach 2 Tagen Rück- stand braun, Flüssig- keit: grünlich-grau	langsame Entfärbung (24 bis 72 Stunden)	nach z ragen un- verändert, Flüssigkeit: farblos	wird bräunlich- karmoisinrot	wird nach einigen Tagen rosa, dann keine Änderung mehr	
1		karminrot, Flüssig- keit: gelbrot	wird bräunlicher, Flüssigkeit: karminrot, klar	schwarzblau, Flüssigkeit: farblos	wird dunkler, röt- lich-braun, endlich fast schwarz	1	anfangs unver- ändert, dann hell rötlich-braun, Flüssigkeit: kasta- nienbraun, klar	bräunlich- ponceaurot, Flüssigkeit: farblos	wird braunrot, Flüssigkeit: farblos	ohne Einwirkung	nach längerem Stehen tief dunkel- blau, Flüssigkeit: dunkelblau	
	blauviolette Lösung	karmoisinrote Lösung	karmoisinrote Lösung	violette Lösung	blaue Lösung	rotviolette Lösung	intensiv bräun- lich, gelbe Lösung	gelblich- ponceaurote Lösung	rotstichig- violette Lösung	karmoisinrote Lösung	bräunlich- gelbe Lösung	
	ziemlich Iöslich	Spuren löslich	etwas löslich	ziemlich lös- lich, gelb	leicht löslich, violettrot	ziemlich lös- lich, gelbrot	stark löslich, rubinrote Lösung	ziemlich löslich	stark löslich, orange	stark löslich	teilweise bis vollständige Entfärbung, Flüssigkeit: klar, farblos	
	ziemlich lös- lich, bräunlich- orange	unlöslich	unlöslich	ziemlich lös- lich, gelblich- orange	ziemlich lös- lich, rot	unlöslich	stark löslich, rubinrote Lösung	etwas löslich, goldgelb	ziemlich lös- lich, gelbrot	unlöslich	ziemlich lös- lich, starke gelbe Fluoreszenz	
	ziemlich löslich	unlöslich	etwas löslich	unlöslich	fast unlöslich	unlöslich	ziemlich Iöslich	ziemlich Iöslich	unlöslich	unlöslich	Spuren löslich, die Lösung zeigt grünliche Fluoreszenz	
	Kristallponceaux 6 R (M. L. B.)	Lackbordeau B (Agfa)	Lackrot A (Agfa)	Lackrot P in Teig (M. L. B.)	Litholbordeaux B (B. A. S. F.)	Litholecht- scharlach R in Teig	Neufuchsin O (M. L. B.), Tanninfällung (B. A. S. F.)	Palatinlack- ponceau G u. GG (B. A. S. F.)	Paranitranilinrot- lack	Permanentrot 6 B (Agfa) Chlor-	Phloxin, Blei- fällung	

1) Bei Tanninfällung.
2) Identisch mit Sitaraechtrot RL (WtM), Pigmentechtrot HL (M.L.B.), Litholechtscharlach R u. RPN (B.A.S.F.), Graphitolechtscharlach GAERR Gr. E), siehe Schultz, a.a. O. S. 32.

					_	284	_					- 8
Zinnchlortirlösung + Salzsäure		ohne Einwirkung	anfangs unveränder <sup>+</sup> dann langsam blasser werdend	langsame Entfärbung	fast ohne Wirkung	langsame Entfärbung (11 Tage)	langsame Entfärbung (8 Tage)	langsame Entfärbung (8 Tage)	langsame Entfärbung (10 Tage)	langsame Entfärbung (5 Tage)	wird braunrot, nach 48 Stunden entfärbt	ohne Einwirkung
Natronlauge 40 <sup>0</sup> Bć		ohne Einwirkung	ohne Einwirkung	bräunlicher	bräunlicher	vollständige Zerlegung, Flüssigkeit: gelbrot	etwas braun- stichig, Flüssig- keit: farblos	unverändert	unverändert	unverändert	Rückstand rötlich- braun, Flüssig- keit: braunrot	anfangs unver- ändert, später dunkler rotviolett
Schwefelsäure 66 <sup>0</sup> Bé	Rote Farben (Farblacke, Pigmentfarben).	rötlich-indigo- blaue Lösung	karmoisinrote Lösung	karmoisinrote Lösung	kirschrote Lösung	bräunlich- scharlachrote Lösung	blutrote Lösung	zinnoberrote Lösung	gelblich- karminrote Lösung	karminrote Lösung	blauviolette Lösung	bräunlich- gelbe Lösung
Essigsäure	en (Farblacke,	unlöslich	unlöslich	Spuren löslich, gelb	unlöslich	Spuren löslich	stark löslich, ponceaurot	ziemlich löslich	ziemlich Iöslich	Spuren löslich	ziemlich löslich	stark löslich, bläulich-rote Lösung, gelblich fluoreszierend
Alkohol	Rote Farb	ziemlich Iöslich	ziemlich löslich	ziemlich lös- lich, goldgelb	ziemlich lös- lich, goldgelb	Spuren löslich	ziemlich lös- lich, gelb- orange	Spuren löslich	Spuren löslich	unlöslich	etwas löslich	stark löslich, Flüssigkeit: fluoresziert gelb
Heißes Wasser		unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	etwas löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	ziemlich Iöslich	unlöslich	etwas löslich	etwas löslich, Flüssigkeit: fluoresziert gelb
Farbe		Pigment- bordeaux N in Teig (M. L. B.)	Pigmentpurpur A in Teig (M. L. B.)	Pigmentrot B in Teig (M. L. B.)	Pigmentrot G in Teig (M. L. B.)	Pigment- scharlach 3 B (M. L. B.)	Ponceau GRL (M. L. B.)	Ponceau RL (M. L. B.)	Ponceau 2 RL (M. L. B.)	Ponceau 3 RL (M. L. B.)	Ponceau 5 R (M. L. B.)	Rhodamin B (B. A. S. F.)

Rückstand: rotviolett, Flüssigkeit: rotviolett, trübe	wird heller gelblich- rot, schließlich blaß- rosa	rötlich-grau, dann schwarz, Flüssigkeit: grünlich-grau	heller und blauer, nach 6 Tagen rot- violett, Flüssigkeit: blaßrosa	langsame Entfärbung (6 Tage)
kastanienbraun, Flüssigkeit: farblos	bläulich-karmin- rot, später rot- violett, Flüssig- keit: farblos	langsam rotbraun	wird braunrot, Flüssigkeit: kastanienbraun	wird bräunlich, Flüssigkeit: farblos
blaugrüne Lösung	orangerote Lösung	gelbbraune Lösung	bläulich-grüne Lösung	ponceaurote Lösung
sehr löslich, bläulich-rot	unlöslich	sehr löslich, rubinrot	ziemlich lös- lich, karminrot	ziemlich löslich
ziemlich löslich, Lösung: gelblich-karmin- rot mit gelber Fluoreszenz	ziemlich lös- lich, bläulich- rot	sehr löslich, ponceaufarbig	löslich, karminrot, scharf gelbe Fluoreszenz	ziemlich lös- lich, gelbrot
unlöslich	Spuren	ziemlich löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich
Rhodulinrot G (By.), Tannin- fällung	Rose bengale (B. A. S. F.), Bleifällung	Rubin B (M. L. B.), Tannin- fällung	Safranin (Cassella), Tanninfällung	Scharlach GRL (M. L. B.)

gegen einige Reagenzien zusammengestellt1), wodurch eine Unterscheidung dieser Farblacke er-In der folgenden Zusammenstellung sind die Eigenschaften der Alizarin- und Purpurinlacke bezüglich ihres Verhaltens möglicht wird.

	•		
Purpurinlack	löst sich mit hochroter, gelb- fluoreszierender Farbe	nach längerem Kochen vollständig mit gelbroter fluoreszierender Farbe löslich	Abscheidung von rotbraunem Purpurin welches in Kalilauge mit karminroter Farbe löslich ist; die Farbe verschwindet nach einiger Zeit (längstens nach einigen Tagen)
Alizarinlack	bleibt ungelöst	spurenweise mit gelber Farbe löslich	Abscheidung von hell ockergelbem Alizarin, welches in Kalilauge mit blauvioletter Farbe löslich ist
	Kochen mit Sodalösung und Filtrieren	Kochen mit Alaunlösung und Filtrieren	Kochen mit verdünnter Salzsäure

1) A. Eibner, "Materialienkunde", S. 203.

					_ 2	86 —						- 11
Zinnchlorti lösung + Salzsäure		nach 30 Stunden braunrot, Flüssigkeit: farblos	ziegelrot, dann gelblich-rosa, Flüssigkeit: gelb	nach 5 Stunden ent- färbt, anfangs ocker- artige Färbung	fast unverändert	goldgelb, langsam in ockergelb über- gehend	rasche Entfärbung (1 Stunde)	langsame Entfärbung (25 Stunden bezw. 4½, Tage)		nach 2 Stunden braun, Flüssigkeit: farblos	Farbstoff löst sich gelb	nach 30 Stunden unverändert, Flüssigkeit: farblos
Natronlauge 40 º Bé		Rückstand: rot- braun, Flüssig- keit: farblos	hell grünlich- gelb, Flüssigkeit: grün	wird ockerähnlich gefärbt, Flüssig- keit: klar, farblos	wird etwas röt- licher, Flüssigkeit: farblos	schwarzbraun, Flüssigkeit: farblos	bräunlich-rotgelb	scharlachrotbezw. rötlich, Flüssig- keit: blaßgelb	unverändert	unverändert	ockergelb, Flüssigkeit: farblos	unverändert, Flüssigkeit: farblos
Schwefelsäure 66 <sup>0</sup> Bé	Farben.	orangerote Lösung	gelblich-rosa Lösung	ockerfarbige Lösung	karminrote Lösung	karmoisinrote Lösung	kirschrote Lösung	gelbrote bezw. ponceaurote Lösung	braunrote Lösung	rotviolette, dann braune Lösung	bräunlich- orange Lösung	goldgelbe Lösung
Essigsäure	Orange und gelbe	ziemlich lös- lich, gelbbraun	ziemlich lös- lich, goldgelb	leicht löslich	unlöslich	ziemlich lös- lich, zitronen- gelb	mißfarbig, Lösung: orangegelb	ziemlich löslich	wenig löslich, gelb	unlöslich, unverändert	ziemlich lös- lich, gelb	ziemlich lös- lich, gelb
Alkohol	Or	löslich, orange	wenig löslich	leicht löslich	ziemlich löslich	löslich, gelb- orange	Spuren löslich	ziemlich Iöslich	unlöslich	unlöslich	wenig löslich	etwas löslich, gelb
Heißes Wasser		unlöslich	löslich	ziemlich löslich	unlöslich	löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	unlöslic <u>h</u>	unlöslich	löslich	löslich, gelb
Farbe		Alizarinorange	Astazingelb R (B. A. S. F.), Barytfällung	Auramin O	Autolorange (B. A. S. F.), Pigment	Azogelb O (M. L. B.), Chlorbariumfällung	Beizengelb G u. R (B. A. S. F.)	Brillantorange G u. R (M. L. B.)	Cibalackgelb G (Gesellsch. f. chem. Ind. Basel)	Cibanonorange R	Chinolingelb, Chlorbarium- fällung	Echtlichtgelb 3 G (By.), Chlor- bariumfällung

					_	287					
nach 2 Stunden vollständige Entfärbung	nach 24 Stunden keine Veränderung	nach 24 Stunden keine Veränderung	nach längerem Stehen dunkler, Flüssigkeit: farblos	nach 28 Stunden vollständig entfärbt	langsam entfärbt	in 3 Stunden entfärbt	langsam entfärbt (31 Stunden)	purpurrot, nach 1 Stunde entfärbt	Schwefelgelb, nach 5 Stunden Ent- färbung	wird langsam entfärbt	nach 10 Stunden entfärbt
schokoladen- braun, Flüssig- keit: farblos	wird brauner	fast unverändert	unverändert	unverändert	gelbbraun	bräunlich- karminrot	ponceaurot, Flüssigkeit: farblos	grünlich-braun, Flüssigkeit: farblos	bräunlich, Flüssigkeit: bräun- lich-gelb	unverändert, Fflüssigkeit: gelb	bläulich-karminrot
blaustichig- bordeauxrote Lösung	gelbbraune Lösung	orangefarbige Lösung	braune Lösung, beim Erhitzen entfärbt	bräunlich- orange Lösung	orangegelbe Lösung	karminrote Lösung	karminrote Lösung	veilchenblaue Lösung	strohgelbe Lösung	orange Lösung	licht karmin- rote Lösung
etwas löslich	etwas löslich, gelb	etwas löslich, gelb	ziemlich lös- lich, gelb	ziemlich Iöslich	etwas löslich	ziemlich Iöslich	ziemlich Iöslich	leicht löslich, Lack: braun, Flüssigkeit: ponceaurot	ziemlich lös- lich, zitronen- gelb	gelb löslich	leicht löslich
ziemlich löslich	kalt fast nicht, warm ein wenig löslich, gelb	kalt fast nicht, warm eiu wenig löslich, gelb	unlöslich	ziemlich Iöslich	etwas löslich	ziemlich Iöslich	ziemlich löslich	leicht löslich	etwas löslich, hellgelb	etwas löslich	ziemlich Iöslich
ziemlich löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	wenig löslich	unlöslich	etwas löslich	ziemlich löslich	löslich	ziemlich Iöslich	löslich	löslich
Echtorange O (M. L. B.), Chlor- bariumfällung	Hansagelb G (M. L. B.)	Hansagelb R	Helioechtgelb RL (By.)	Lackorange ON (B. A. S. F.), Chlorbarium- fällung	Litholechtgelb R (B. A. S. F.)	Mandarin G (Agfa), Chlor- bariumfällung	Mandarin RL (Agfa)	Metanilgelb extra (Agfa), Chlor- bariumfällung	Naphtholgelb S, Chlorbarium- fällung	Normalgelb (M. L. B.)	Orange II, Chlor- bariumfällung

					<b>2</b> 88	_						
Zinnchlorürlösung + Salzsäure		gelbbraun, Flüssig- keit: goldgelb, wird bei langem Stehen (30 Tage) braun 1)	nach 9 Tagen Ent- färbung	nach 1 Stunde ent- färbt	unverändert	gelblich, Pigment: unverändert	unverändert	schmutziggelbbraun, langsame Entfärbung	unverändert nach 3 Tagen	unverändert nach 3 Tagen	bleibend orange	unverändert nach
Natronlauge 40 º Bé		tief braun, fast schwarz, Flüssig- keit: farblos	tief braun, Flüssigkeit: farblos	unverändert	unverändert	schmutziggelb, Flüssigkeit: gelb	tief braunrot, Flüssigkeit: farblos	dunkelbraun	Flüssigkeit: gelb	unverändert	entfärbt sich rasch, Lösung: grau, trübe, wird an der Luft ponceaurot	rötlich-violette wirddunkelrot, blau
Schwefelsäure 66 º Bé	Farben.	rotviolette Lösung	dunkelkarmin- rote Lösung	gelbliche Lösung, rötlich- gelbe Lösung	gelbe Lösung	gelbe Lösung	karminrote Lösung	violettrote Lösung	goldgelbe Lösung	olivengrüne, fast schwarze Lösung	schmutziggrau	rötlich-violette
Essigsäure	Orange und gelbe	wird ziegelrot, ziemlich lös- lich, orange	Spuren löslich	Spuren löslich	fast ohne Ein- wirkung, schwach gelb	etwas löslich, gelb	etwas löslich	ziemlich löslich	etwas löslich	etwas löslich, gelb	stark löslich	ziemlich
Alkohol	Or	leicht löslich, gelborange	Spuren Iöslich	Spuren löslich	stark löslich	etwas löslich, gelb	ziemlich löslich	ziemlich löslich	etwas löslich	löslich	stark löslich	ziemlich
Heißes Wasser		leicht löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	Spuren Iöslich	unlöslich	stark löslich, gelbrot	etwas löslich	unlöslich	ziemlich löslich	unläclich
Farbe		Papiergelb RR (B. A. S. F.), Chlorbarium- fällung	Permanent- orange R in Teig (Agfa), Chlor- bariumfällung	Pigment- chlorin GG in Teig <sup>2</sup> ) (M. L. B.)	Pigmentchrom- gelb L in Teig (M. L. B.)	Pigmentechtgelb G u. R <sup>3</sup> ) (M. L. B.)	Pigmentorange R in Teig (M. L. B.)	Primazinorange G (B. A. S. F.)	Radialgelb 3 G (B. A. S. F.)	Siriusgelb G (B. A. S. F.)	Thioflavine T (Cassella)	Tuskalinorange GN

						_				
	Flüssigkeit: grün, Rückstand nach 3 Tagen unverändert	wird sehr langsam entfärbt	in 4 Tagen entfärbt	in 10 Tagen nur wenig heller	langsame Entfärbung	Grün wird zerstört, Gelb widersteht der Einwirkung	keine Einwirkung	langsame Entfärbung (6 Tage)	Flüssigkeit: grünblau, unverändert in 10 Tagen	heller nach ro Tagen, Flüssig- keit: blaugrün
1	Flüssigkeit: schmutziggrün, Pigment: unverändert	grünlichgrau, Flüssigkeit: farblos	Entfärbung, Flüssigkeit: bräunlichrot	bräunlich-grau, Flüssigkeit: farblos	unverändert	schmutziggelb	vollständige Ent- färbung	vollständige Zer- setzung	schmutzig- blaugrün, Flüssigkeit: farblos	dunkelgrün, Flüssigkeit: farblos
en.	dunkelblau- grün, Lösung: fast schwarz	bräunlich- orange Lösung	zitronengelbe Lösung	bräunlich- orange Lösung	gelblich-grüne Lösung	gelbgrüne Lösung	goldgelbe Lösung	bräunlich- orange Lösung	bräunlich-gelbe Lösung	moosgrüne Lösung
Grüne Farben.	etwas löslich, grün	ziemlich löslich	sehr löslich	ziemlich löslich	ziemlich Iöslich	etwas löslich, gelb	stark löslich	stark löslich	ziemlich Iöslich	stark löslich
	ziemlich löslich	Spuren löslich	sehr löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	unlöslich	leicht löslich	unlöslich	Spuren löslich	ziemlich löslich
	ziemlich löslich	Spuren löslich	Spuren löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	etwas löslich, blaugrün	Spuren löslich	unlöslich	unlöslich	Spuren löslich
	Anthrachinon- grün G u. N (B. A. S. F.)	Blaugrün S (B. A. S. F.), Chlorbarium- fällung	Brillantgrün, Tanninfällung	Brillantsäuregrün 6 B (By.),	Guyneagrün G (Agfa)	Hansagrün <sup>4</sup> ), in Mischungen mit Hansagelb	Malachitgrün, Tanninfällung	Naphtholgrün B <sup>4</sup> ) (Cassella)	Neptungrün S (B. A. S. F.), Chlorbarium- fällung	Säuregrün B, extra konzentriert (M. L. B.), Chlor- bariumfällung

<sup>1)</sup> Die Marken A und 3 G sind nach einer Stunde entfärbt.

3) Der Farbstoff sublimiert beim Einlitzen im Reageuzglas.

3) Identisch mit Guyncacelugelb (Agfa) nach Schultz, "Farbstofftabellen" 1912, S. 19.

4) Die Asche enthält beträchnliche Mengen Eisenoxyd.

Zinnchlorürlösung + Salzsäure		nach 15 Tagen ohne wesentliche Ein- wirkung	ohne Einwirkung	nach 8 Stunden entfärbt		Flüssigkeit: anfangs blau, nach 2 Tagen kirschrot, Rückstand: unverändert	langsame Entfärbung (in 15 Tagen), Rückstand: bläulichgrau, Flüssigkeit: farblos	nach 3 Stunden entfärbt	nach 48 Stunden entfärbt, Flüssigkeit: trübe, bräunlich-gelb	langsam entfärbt	schmutziggelbgrün	langsame Entfärbung (14 bis 24 Stunden), Flüssigkeit: farblos, trübe
Natronlauge 40 ' Bé		rostbraun, Flüssigkeit: farblos	dunkelpurpurrot, Flüssigkeit: farblos	Entfarbung, blaß- rosa, Flüssigkeit: bräunlich-rot	unlöslich unverändert	schmutziggrau, Flüssigkeit: farblos	dunkelviolett, Flüssigkeit: dunkel- blauviolett	dunkelrötlich- blau, Flüssigkeit: farblos	dunkelrotviolett, Flüssigkeit: blaß- bläulich	unverändert	vollständige Entfärbung, Flüssigkeit: farblos	grünlich - bis rötlich - schwarz, Flüssigkeit: blaß- bräunlich - rot
Schwefelsäure 66 º Bé	en.	bräunlich - rote Lösung	hellbraunrote Lösung	schwärzlich- grüne Lösung	blaugrüne Lösung	violettrote Lösung	dunkel- grünlich-blaue Lösung	erst gelbgrüne, dann schwefel- gelbe Lösung	grünlich-gelbe Lösung	violettrote Lösung	grünlich-gelbe Lösung	gelbgrüne Lösung
Essigsäure	Blaue Farben.	ziemlich löslich	ziemlich löslich	Spuren löslich	sehr wenig löslich blau	stark löslich blau	etwas löslich	etwas löslich	etwas löslich	unlöslich	ziemlich löslich	etwas bis sehr löslich
Alkohol		ziemlich löslich	unlöslich	Spuren löslich	unlöslich	stark löslich	unlöslich	Spuren löslich	Spuren löslich	unlöslich	etwas löslich (grünlich-blau)	etwas löslich bis löslich
Heißes Wasser		unlöslich	unlöslich	unlöslich .	unlöslich	stark löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	etwas löslich	unlöslich
Farbe		Alkaliblau, verschiedene Marken, Chlorbariumfällung	Baumwollblau 00 (Öhler)	Capriblau GN (Mühlheim), Tanninfällurg	Cibablau 2 BD (Gesellsch. f. chem. Ind. Basel)	Cyananthrol (B. A. S. F.)	Dianilblau G (M. L. B.), Chlor- bariumfällung	Helioechtblau Bl (By.), Chlor- bariumfällung	Helioechtblau SL (By.), Chlor- bariumfällung	Indanthrenblau	Lackblau CB (Cassella)	Methylenblau, diverse Marken, Tanninfällung

tief gelblich-grün	nach 24 Stunden Entfärbung	nach 4 Tagen entfärbt	unverändert	grün, nach 6 Tagen fast entfärbt, Flüssig- keit: grünlich-blau	unverändert, Flüssigkeit: rotviolett	dunkelbläulich-grün	in 10 bis 20 Tagen vollständige Ent- färbung		wird kirschrot	in 24 Stunden voll- ständig entfärbt	unverändert
tief rotbraun, Flüssigkeit: rötlich-braun	tief rotbraun, Flüssigkeit: rötlich-braun	tief rotbraun, Flüssigkeit: rötlich-braun	rotbraun, Flüssig- keit: blaßrosa	schmutzig- rotblau, Flüssig- keit: farblos	ziegelrot, Flüssig- keit: gelbrot	hellbraun, Flüssigkeit: rötlich - braun	vollständige Entfärbung, Flüssigkeit: farblos		unverändert, Flüssigkeit: blau- violett	schokoladen- braun, Flüssigkeit: farblos	unverändert, heiß: schwach- grüne Lösung
bräunlich-rote Lösung	dunkel- moosgrüne Lösung	gelblich-grüne Lösung	bräunlich-rote Lösung	Entfärbung (rötlich-grau)	bräunlich - rote Lösung	bräunlich- orange Lösung	olivengrün bis gelblich- braun	en.	violette Lösung	schmutzigblaue Lösung	grünblaue Lösung
ziemlich unlöslich	etwas löslich	Spuren löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	etwas löslich	stark löslich	Violette Farben	heiß: ziemlich löslich (bordeauxrot)	ziemlich löslich	ziemlich löslich
unlöslich	Spuren löslich	Spuren löslich	etwas bis ziemlich löslich	ziemlich löslich	unlöslich	Spuren löslich	ziemlich löslich		unlöslich	ziemlich lös- lich (karmin- rot)	unlöslich
unlöslich	Spuren löslich	Spuren löslich	unlöslich	etwas löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich		unlöslich	unlöslich	unlöslich
Neumethylen- blau GG (Cassella), Tanninfällung	Neumethylen- blau FR (By.)	Neumethylen- blau F (By.)	Opalblau (M. L. B.), Chlor- bariumfällung	Patentblau A (M. L. B.), Chlor- bariumfällung	Reinblau O (M. L. B.), Chlor- bariumfällung	Viktoriareinblau 1) (B. A. S. F.), Tanninfällung	Wollblau R, BB, 5 B (Agfa), Chlorbariumfällung		Alizarin- cyclamin R (By.)	Benzoecht- violett R (By.), Chlorbarium- fällung	Cibaviolett B (Geschlsch. f. chem. Ind. Basel)

1) Ähnlich verhält sich die Marke Viktoriablau B.

				292						
Säureviolett 6 BN, N 3 RA (M. L. B.)	Methylenviolett	Methylviolett, diverse Marken, Tanninfällung	Lackviolett R (Agfa), Chlor- bariumfällung	Helioviolett RL (By)	Formylviolett S <sub>4</sub> B (Cassella), Chlorbariumfällung	Echtsäureviolett A 2 R, RO und B (M. L. B.)	Cibaviolett R	Cibaviolett 3 B		Farbe
ziemlich löslich bis etwas löslich	unlöslich	Spuren löslich bis ziemlich löslich	unlöslich	löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich		Heißes Wasser
ziemlich löslich	etwas löslich	stark löslich (violett)	unlöslich	unlöslich	ziemlich lös- lich (violett)	ziemlich löslich	wenig löslich	wenig löslich		Alkohol
ziemlich löslich	stark löslich	stark löslich (violett)	unlöslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich	ziemlich löslich bis etwas löslich	wenig löslich (violett)	wenig löslich (violett)	Violette Farben	Essigsäure
rotbraun bis bräunlich- orange	bläulich-grüne Lösung	goldgelbe bis bräunlich- orange Lösung	karminrote Lösung	grünlich-blaue Lösung	gelbbraune Lösung	braunrot	blaugrüne Lösung	grünblaue Lösung	en.	Schwefelsäure 66 <sup>0</sup> Bé
Rückstand: schmutzig violett bis rot, Flüssigkeit: rosa bis farblos	rotbraun, Flüssigkeit: rötlich-braun	braun, Flüssigkeit: bräunlich	karminrot, Flüssig- keit: farblos	bordeauxrot, Flüssigkeit: farblos	wird langsam schmutzigrötlich- grau, Flüssigkeit: farblos	wenig Einwirkung, Rückstand: kar- moisinrot, Flüssig- keit: schwach röt- lich bis farblos	unverändert	unverändert unlöslich		Natronlauge 40 <sup>0</sup> Bé
langsame Entfärbung; in 40 Stunden bläulich grau bis bläulich rosa	langsame Ent- färbung (über 72 Stunden)	grünlich-blauschwarz	in 75 Stunden ent- färbt, Flüssigkeit: blaßgelblich-rosa	langsame Entfärbung (66 Stunden)	wird blauer, in 60 Stunden entfärbt	unverändert	I	-		Zinnchlorürlösung + Salzsäure

# Namenregister.

Abney, W. 242. 244. Albert, A. 197. 213. Alberti 56. Allendorf 56. Anschütz 133. Anselm, A. 61. 62. Arons 227. Arthur, Mc 64.

Bang, O. 55.
Baeckström 91.
Baeyer, A. von 117. 121. 122.
Beck 253. 255.
Bersch, J. 270.
Bornträger, H. 36.
Brandeis 100.
Brauer 56.
Bretonière 122.
Brodhunn 237.
Brögger 91.
Brown 65.
Brunet, L. 68.
Bucherer, H. Th. 120.
Büchner 86.

Cajar, H. 109. 110.
Caro 121. 122.
Ceresole 121.
Cherpin und Usèbe 121.
Clement 91.
Condy 164.
Croissant und Bretonière 122.

Dietel 60. De la Rue 104. Desarmes 91. Dougal, Mc 64. Drewson 117.

Eachern, Mc 95. Ehinger, siehe Kast. Eibner, A. 10. 35. 79. 85. 87. 95. 100. 116. 245. 256. Falk, C. 219, 221.
Fischer, E. und O. 122.
Flatt, W. 250.
Fleck 219.
Formanek, J. 275.
Freemann 67.
Friedrich, Mc 17. 22.
Fröhlich, J. 64.

Ganni, Enrico 37.
Gentele 12. 64. 118. 120.
Giband, H. 55.
Georgiewics, G. von 120.
Gerstäcker, L. 87.
Graebe 121.
Gries, P. 122.
Griffith 55.
Guimet 91.

Harding 57.
Harpf, A. 102.
Hartmann, W. 66.
Hazura, Karl 234. 235.
Herter 96.
Hidegh 122.
Hoffmann, A. W. 121.
Holley 62.
Hughes, L. Simons 68.

Ivor, Mc 64.

Jasse, E. 24.

Jennison, F. H. 128. 129. 136. 139.

140. 144. Julius, P. 120. Junge, K. G. 2. 15. 101.

Kallab 227. 228. 230. 232. 233. Kahlbaum, C. A. F. 69. Kast 202. 207. 210. 214. Keim, A. W. 11. Kekulé 121. Klemperer, Ralph, L. von 227. 231. Klimsch 225. Knueppel, C. 40. Körting 49. Krupp, F. 117. Kusseker 201.

Labois 64.
Lauth 121.
Liebermann 121.
Liesegang, E. 219.
Lightfoot, J. 121.
Lindhorst, R. 218.
Loewe, F. 227. 231.
Luckow 65.
Lummer 236.

Major 60.
Malzac, Miranda 52.
Martin 64.
Martius, C. A. 121.
Mercier 72.
Mierzinsky, St. 249.
Mild 62.
Miller 104.
Möhlau, R. 120.
Munkert 52. 85.

Nathanson 121. Nicholson 121. Nietzky 120.

Obst 73. Oeser, E. 216. Orr 50. Ostwald 56. Ozouf 63.

Partheil 73.
Pattison 68.
Perkin, W. H. 12. 120.
Pikol, K. 100.
Polysius 42.

Ragg, M. 54. 255. Reichenbach 121. Rhode, siehe Miller. Rosenthal, K. 56. Roussin 122. Rübenkamp, siehe auch Zerr 30. 66. 78. 80. 83. 90. 98. 111. 118. 119. 128. 148. 167. 169. 211. 223. Runge 121.

Sacher, J. F. 57. 58. 250. 258. Sanderson 64. Scheele 97. 264. Schmiedt 101. Schmiedt-Kusseker 221. Schminke, H. 158. 159. Schultz, G. 120. 128. 131. 132. 133. 159. Schultz, G. und Julius P. 120. 128. Seeliger 10. Sniffin 64. Staeble, R. 120, 129, 135, 153, 159, 160. 166. 191. 247. 274. Steinau 56. Steinlein 26. Stollberg, H. F. 17. Sulzberger, N. 191.

Täubner, E. 117. Thenard 63. 95. Tischendorfer 101. Tschermak, G. 91. Twitchel 260.

**U**llmann, S. 101. 210. Unger, A. 225. Usèbe, siehe Cherpin.

Valenta, E. 124. 153. 155. 169. 172. 176. 177. 235. 248. 251. 260. Vidal 122. Vitruvius 72.

Waller 64.
Waetzold 234.
Wichelhaus, H. 120.
White, A. R. 62.
Winter, Fr. M. 143.
Witt, O. N. 122. 131. 132.
Wolf, H. 235. 255.

**Z**err 80. 83. 89. 99. 275. Zerr und Rübenkamp 115. 167. 169. 174. 177. 180. 181. 188. 190. 270.

### Sachregister.

Stern (\*) bei der Ziffer: Prüfung, Verhalten gegen Reagenzien.

Alizarinsorten 178.

Abnutzung der Druckformen 204. Absorptionsspektrum 3. Abziehbilder für keramischen Farbendruck 222. Achatrot 111. Äthylanilin 125. Äthylgrün 133. 174. 175. -, Farblack auf Grünerde 239. Äthylviolett 171. 175. Akajoulack 35. Akridin, Akridinfarbstoffe 135. Akridingelb 135. Akridinorange 135. Alaun als Fällungsmittel 140. Alaunschlamm 38. Algolblau 171. 275. Algolfarbstoffe 137. Algolrosa 159. Alizarin 107. 121. 136. Alizarinblau 136. 176. 178. 246. Alizarinbordeaux 176. 179. 247. 259. 280.\* Alizarinbraun 176. Alizarindirektblau 170. 178. 239. 246. Alizarindirektviolett 172. 178. 238. Alizarinesmeraldol, Echtheit 247. Alizarinfarblacke 146. Alizaringelb 136. 176. Alizaringranat 176. Alizaringrün 135. 168. 178. 246. Alizarinheliotrop 247.

Alizarinorange 136. 176. 178. 179.

Alizarinrot 176. 177. 178. 179. 235.

Alizarinrotfarblack als Standardfarbe

239. 246. 285.\*

246. 247. 280.\*

235. 239.

Alizarinviolett 135. 240. Alizarinzyanin 239. 247. Alizarinzyaningrün 168. 239. 247. Alizarinzyklamin 179. 239. 247. 290.\* Alkaliblau 134. 169. 178. 241. 247. 290\*. — für Drucktinte 239. Alkermes 107. Aluminiumphosphat 143. Aluminiumsilikat 143. Aluminiumbronze 101. Aluminiumsulfat (siehe Fällungsmittel) 140. Amarantrot 111. Amarant, Teerfarblack 280.\* Amerikanisch-Vermillon 74. Amidoazobenzol 182. 183. Amidoazotoluol 182. 183. Amidobenzol 124. Anilin, siehe Amidobenzol. Anilinrot 134. Anilinsalz 125. Anilinschwarz 121. Anilinsulfosäuren 126. Annaline 30. Anthrachinon 126. Anthrachinongrün 168. 239. 289.\* Anthrachinonpyridonfarbstoffe 137. Anthrazen 122. 123. Anthrazenblau, Echtheit 239. Anthrazenfarbstoffe 136. Anthrazenküpenfarbstoffe, Reaktionen 275. Anthrazengrün 135. Anthrazenviolett 135. Antikarmin 73.

Antilustrol 202.

Antimon in keramischen Farben 220.

—, Nachweis in Teerfarblacken 276.

Antimonfarben 68.

Antimongelb 83.

Antimonoxyd 68. 79. 83.

Antimonsalze als Fällungsmittel 140.

Antimonweiß 68.

Antimonzinnober 79. 262.\*

Antizinnober 73. 77.

Antwerpenerblau 89. 243.

Argentum 102.

Aschenuntersuchung von Teerfarb-

lacken 276.

Astazinrot 152. 280.\*

Atlasfarben 218.

Auramine 133. 175. 185. 212. 247.

286.\*

Aureolin 243.

Auripigment 87.

Ausgiebigkeit, siehe Färbevermögen.

Autolorange 286.\*

Autolrot 153. 28o.\*

Auxochrome Gruppen 127.

Avignonkörner 112.

Azarinrot 180.

Azine 134.

Azofarbstoffe 128. 133. 138.

--, Reaktionen 131.

Azogelb 116. 162. 190. 286.\*

Azoorange 162.

Azophorfarben 182.

Azurblau (siehe auch Kobaltblau)

144.

Azurblaulack, Druckfarbe 169.

Badischrot 70.

Backenbrecher 13.

Baltimorerot 111.

Bariumchromat 82.

Bariumsalze als Fällungsmittel 140.

Bariumsulfat als Substrat 141.

- (siehe auch Barytweiß) 29. 46.

Baryt, siehe Barytweiß, Schwerspat,

Permanentweiß.

Barytgelb 82. 264.\*

Barytweiß 46.

Barytweiß, Nachweis in der Asche von Farblacken 277.

Baselerblau 135.

Baselergrün 97.

Baumwollblau 169. 239. 290.\*

Baumwollscharlach 149. 239.

Becks Apparat zur Bestimmung der Deckkraft 253.

— Beizengelb 286.\*

Beizenfarbstoffe 138. 176.

Benzalchlorid 127.

Benzaldehyd 127.

Benzidin 129. 182. 189.

Benzodoppelscharlach 241.

Benzoechtblau 240.

Benzoechtrot 240.

Benzoechtscharlach 240.

Benzoechtviolett 241. 291.\*

Benzoesäure 126.

Benzol 122. 123.

Benzolsulfosäuren 125.

Benzovlchlorid 126.

Benzylalkohol 125.

Berggrün 39. 264.\*

Bergzinnober 74.

Berlinerblau 90. 243. 266.\*

Berlinerrot 111.

Biebricherscharlach 129.

Bismarckbraun 128. 175.

Bittermandelöl, siehe Benzaldehyd.

Blanc de Plomb, siehe Bleiweiß.

Blanc de Briançon, — — Meudon,

d'Orleans, — Paris, — Troyes

usw. siehe Kreide.

Blanc fixe, siehe Permanentweiß.

Blaugrün 289.\*

Blechdruck, Farben für den 214.

-, Ersatz für 213.

Bleichromate in keramischen Farben 220.

Bleikalk 58.

Bleikarbonat als Substrat 142

Bleioxychlorid 68.

Bleioxyde als Substrat 142. 143.

—, Nachweis in der Asche von Farblacken 278.

Bleischnee 68.

Bleisulfat als weiße Farbe 67.

Bleisulfat als Substrat 142. Bleiweiß 10. **57**. 65. 215. 262.\*

— in Farblacken, Nachweis 278.

— in Öl 65.

—, Freemanns, ungiftiges 67.

-, Pattisons 68.

-, sublimiertes 67.

Bleiweißgewinnung, Verfahren zur 58. 59. 60. 62. 64. 65.

Bleiweißsurrogate 67.

Blaubrandofen für Ultramarin 92. Blauer Lack, Druckfarbe 169. 215. Blaugrün S (Triphenylmetanfarbstoff)

Blauholz 118. 270.\*

Blauholzextrakte 119.

Blütenspat 29.

Blutholz, siehe Blauholz.

Boraxperle 268.

Bordeaux 129. 148. 280.\*

Bologneserkreide 31.

Bolus 33. 189.

-, weißer, siehe Kaolin.

Brasileïn 111.

Brasilienholz, siehe Rotholz.

-, gelbes, siehe Gelbholz.

Brasiletholz, siehe Rotholz.

Brasilin 111.

Braunschweigergelb 89.

Braunschweigergrün 97.

Brennen von Erdfarben, siehe Kalzinieren.

Brechweinstein 141.

Brillantalizarinblau 239.

Brillantalizarinbordeaux 179. 239. 247.

Brillantblau, Fettfarbe 192.

Brillanteroceïn 247. 280.\*

Brillantgrün 133. 174. 176. 189. 191. 247. 289.\*

—, Fettfarbe 192.

Brillantheliopurpurin 160. 247. 280.\*

Brillantkarmin 152. 280.\*

Brillantlackponceau 149.

Brillantlackrot 155. 280.\*

Brillantorange 161. 286.\*

Brillantponceau 280.

Brillantpurpur, Fettfarbe 192.

Brillantrosa, Fettfarbe 192.

Brillantrot 203. 280.\*

Brillantsafranin 175.

Brillantsäuregrün 247. 289.\*

Brillantscharlach, Fettfarbe 192.

Brixnergrün 97.

Brokatfarben 217. 218.

Bromofluoresceïn 174. 246.

Bronzeblau 87. 89. 169. 213. 214-

Bronzebraun 38. 169. 214.

Bronzebraunrot 119.

Bronzegrün, Mischlacke 189.

Bronzedruckfarben 215. 218.

Bronzefarben 100. 111. 217. 218.

Bronzeocker 33.

Bronzerot III.

Bronzieren von Drucken 217.

Brown pink 243.

Bruchschnecken 15.

Butterfarbe 115.

Buttergelb, Fettfarbe 192.

Cachou de Laval 122.

Cäsarlack 111.

Campecheholz, siehe Blauholz.

Capriblau 175. 290.\*

Caprigrün 241.

Caput mortuum 70.

Carmoisine 247.

Carboxyl 126.

Celosialack, Druckfarbe 214.

Cerise 174. 187.

Cerussa, Ceruse, siehe Bleiweiß.

Charltownweiß 55.

Chicagoblau 240.

Chinablau, siehe auch Berliner Blau

169.

Chinaclay, siehe Kaolin.

Chinagrün 175. 247.

Chinesischgelb 33.

Chinesischrot 74.

Chinesischweiß, siehe Zinkweiß

Chinesischer Zinnober 75.

Chinolin 135.

Chinolinfarbstoffe 135.

Chinolingelb 135. 162. 189. 190. 247-

286.<sup>:</sup>

-, Fettfarbe 192.

— in Mischlacken 190.

Chinonoxymfarbstoffe 133.

Chloranisidin 182.

Chloroform als Lösungsmittel für Firnis 255.

Chromblau 240. 241.

Chromgelb 79. 214. 215. 252. 264.

Chromgrün 99. 266.\*

Chromogene 127.

Chromophore 127.

Chromorange 79.

Chromoskop 227.

Chromoxyd 98. 219. 243.

Chromoxydgrün 8. 98. 266.\*

Chromrot 74. 262.

Chromsäurehaltige grüne Farben 99.

Chrysoidine 122. 128. 175. 212.

-, Fettfarbe 192.

Chrysophenblau, Druckfarbe 169.

Cibablau (Indigoderivat) 239. 290.\* Cibabordeaux (Indigoderivat) 237. 238.

281\*.

Cibalackgelb (Lackgelb Ciba, Indigoderivat) 240. 286.\*

Cibalackrot (Lackrot Ciba, Indigoderivat) 281.\*

Cibanonorange 240. 286\*.

Cibaviolett (Indigoderivat) 173. 240. 291.\* 292.\*

Cinabre 74.

Cochenille 104.

Cochenille-Krapplacke 106.

Cochenille-Rotholzlacke 106.

Cochenillerot, Lichtechtheit 241.

Congoechtblau 241.

Coelinblau 95. 96.

Coeruleïne 135. 176. 180. 240. 247.

Coccus cacti 104.

Coccus ilicis 107.

Croceïne 149. 247. 281.\*

Croceïnscharlach 247. 281.\*

Curcumeïn 240.

Cyaneisenfarben 87.

Cyananthrol 240. 291.\*

Cyklamin 241.

Dampflogen 60.

Danzigerblau 87.

Dauerrot, Druckfarbe 159.

Deckfähigkeit von Druckfarben 248. 251.

Deckfarben 4. 5.

Deckgrün 97.

Deckkraft, siehe Deckfähigkeit.

Deckmethode 250.

Deckweiß, siehe Lithopone.

Desagregatoren 17.

Desintegratoren, siehe Schleudermühlen.

Diäthylanilin 125.

Diäthyltoluthionin 135.

Diamantschwarz 188. 189.

Diamidoazobenzol 128.

Diaminechtgelo 165. 240.

Diaminreinblau 241.

Dianilblau (Azofarbstoff) 290.\*

Dianisidin 182.

Dimethylanilin 125.

Dioxybenzole 126.

Diphenetidin 182.

Direktgelb 166. 246.

Disazofarbstoffe 128. 129. 130.

Dismembratoren 18.

Dittochromfarben, siehe Doppeltonfarben.

Doppeltonfarben 7. 191. 210.

Druckcreme 69.

Druckfarben, angeriebene 203.

—, Aufbewahrung 205.

—, Ausgiebigkeit, Prüfung 257.

—, Behandlung 205.

—, bronzierende 213.

-, bunte 193.

-, Deklarationszwang 9.

—, Einteilung 9. 10. 201.

-, Einfluß der Temperatur 208.

—, Feinheit der Verteilung des Pigmentes in 226. 227.

— für Zelluloid 213.

— für keramische Zwecke 216.

-, Herstellung 193.

—, Mischen angeriebener 207.

—, Nomenklatur 8.

-, Prüfung, physikalische 226.

-, -, chemische 258.

-, Untersuchung von 226.

Druckfirnis f. keramische Farben 221.

Druckfirnis, wasserlöslicher 223. Druckformen, Abnutzung durch die Farbe 204. Druck mit Kopierfarben 224. Druckweiß, siehe Permanentweiß.

Duplexfarben 210.

Duplexpapier für keramischen Druck 222.

Echtblau 135. 241.
Echtbraun 241.
Echtgelblack 165.
Echtgrün, Horadams 180.
Echtlackbordeaux 153.
Echtlichtgelb 239. 247. 286.\*
Echtorange 161. 246. 287.\*
Echtponceau 287.\*
Echtrot 241. 281.\*
—, Druckfarbe 214.
Echtsäureviolett (sauerer Azofarbstoff) 292.\*

Echtviolett 180. Eglantine 153. 240.

Eisenchromat (siehe auch Sideringelb) 82.

Eisenfarben, rote 70. Eisenmennige 70.

Eisenoxyd in der Asche von Farblacken, Nachweis 278.

— in keramischen Farben 220.

Eisfarben 146.

Eislebenergrün 97.

Elektrolytisches Verfahren der Bleiweißfabrikation 65. 66.

Emailweiß, siehe Lithopone.

Emeraldgrün 97.

Engelrot 70. 262.\*

Englischrot, siehe Engelrot.

Englisches Verfahren der Bleiweißfabrikation 64.

Entwicklungsfarben 181.

Eosin 73. 110. 121. **134.** 173. 246. 247. 282.\*

Eosingruppe, Farblacke der 173. Eosinsäure 174. 241.

Erde, italienische, siehe Siena.

—, kölnische, siehe Umbra.

-, sächsische, siehe Grünerde.

Erde, sizilianische, siehe Umbra.

—, türkische, siehe Umbra.

Erdfarben 12. 32.

Erioglaucine 144.

Erlangerblau 87.

Ersatzfarben 10.

Erythrosin 134. 173. 282.\*

Eschel 95.

Euxanthingelb, siehe Indischgelb.

Euxanthinsäure 115.

Exzelsiormühlen 19.

Farbenanalysator von Kallab 227. 228.

Farben, braune 32. 38. 169. 214. 266.

-, blaue 87. 116. 169. 179. 266.\* 290.\*

—, Einteilung der 4. 10.

—, fettlösliche 141. 191. 192.

- für Blechdruck 214.

- für keramische Zwecke 216. 219.

-, gelbe 32. 79. 112. 162. 264.\* 290.\*

—, grüne 38. 96. 167. 174. 175. 264.\*

-, komplementäre 2.

-, Mischen der - mit Firnis 193.

—, orangerote 160. 179. 286.\*

-, organische 103.

—, rote 70. 104: 147. 173. 174. 178. 262.\* 280.\*

Verhalten an ozonhaltiger feuchter Luft 242.

—, violette 171. 180. 266.\* 291.\*

—, weiße 29. 46. 262.\*

Farbenbuch, deutsches 10.

Farbenmischung 3.

Farben, Fällung von 40.

Farbenprüfer, neuer 227. 231.

Farbstoffe, Fällungsmittel für Teer-

Färbermaulbeerbaum 114.

Farblacke 103.

- aus basischen Farbstoffen 174.

— — Beizenfarbstoffen 176.

— — Eosinfarbstoffen 173.

— — Pflanzenfarbstoffen 103.

— — sauren Farbstoffen 147.

— — Teerfarbstoffen 140.

—, Bestimmung des Substrates 276.

-, - Farbstoffgehaltes 276.

Farblacke, Ermittlung des Verhaltens gegen verschiedene Reagenzien 272 273.

—, grüne, aus Querzitron 114. 115. Farbstoffe, basische 137.

-, saure 137.

-, künstliche organische 120.

-, natürliche organische 103. 270.\*

Farbhütchen 45.

Farbholzextrakte 111.

Farbmühle, System Bojardus 198. Farbnuancen, Bestimmung 226. 227.

Farbreibmaschinen 197.

Färbevermögen von Farblacken, Prüfung 248. 256.

Federspat 30.

Federweiß 32.

Feinheit der Verteilung des Pigmentes in Druckfarben 204. 226. 227.

Fernambukholz, siehe Rotholz.

Fettsäuren als Fällungsmittel für basische Farbstoffe 141.

Fett, Zusatz von — zu Druckfarben 204.

Feuchtigkeit, Einfluß der — auf Druckfarben 208.

Filterpressen 42.

Firnis, keramischer 221.

Firnisse für bunte Druckfarben 193.

Firnisuntersuchung 258.

Fisettholz 115.

Flake white, siehe Bleiweiß.

Flavanthren 137. 165. 238. 275.\*

Flavazin 163. 164. 241.

Flavin 113. 115. 189. 190.

Flavopurpurin 178. 282.

Floraspat, siehe Schwerspat.

Florentinerlack 106. 110. 120. 179.

Fluorin, Fettfarbe 192.

Fluoresceïn 134.

Flüchtigkeit von Farbstoffen 247.

Formen von Farben 45.

Formylviolett 241. 292.\*

Französisches Verfahren der Bleiweißgewinnung 62.

Freemanns ungiftiges Bleiweiß 67. Friesenerde, siehe Grünerde. Fuchsin 110. 134. 187. 188. 282.\* Fustik (siehe Gelbholz) 115.

**G**alleïn **135**. 176.

Galleïnfarblack 240.

Gallazetophenon 136.

Gallozyanin 247.

Garancine 108.

Gasblau 89.

Gelbbeeren, siehe Kreuzbeeren.

Gelbe Farben 32. 79. 112. 162.

Gelberde 33.

Gelber Lack 162. 164. 185.

Gelbholz 114. 270.\*

Gelbholzextrakt 114.

Gelbholzfarblacke 114.

Geraniumlacke 7. 173. 174. 185.

186.

Gerbsäure (siehe auch Tannin) 114.

141.

Giallolino 83.

Gips 30.

Glanzfarben 212.

Glanzfirnis 209.

Glanzlichter 5.

Glastau 217.

Glaubersalzverfahren (Ultramarin

91.

Glockenmühlen 19.

Gloriarot, Druckfarbe 154. 159.

Goldocker 33.

Goldpurpur 219.

Goldsatinober, siehe Goldocker.

Goldunterdruckfarbe 215. 216.

Granatlack III. 120.

Graphitolechtscharlach 159.

Grenadine 174.

Griffiths Weiß, siehe Lithopone.

Grubenocker 38.

Grün PL X, siehe Naphtholgrün.

Grünerde 8. 38. 176. 189. 243.

Grüner Lack 114.

Ocker 100.

Grünlacke, gebrochene 188. 190.

Grundfarben 9.

Guineagrün 133. 167. 289.\*

Guigneaviolett 172.

Guignetsgrün 98. 99. 266.\*

Hämateïn 119. Hämatoxylin 119. Hämatoxylon campechianum 119. Hansagelb 163. 168. 246. 287.\* Hansagrün 133. 168. 289.\* Hansarubin 156. 282.\* Hamburgerblau 87. 89. Hamburgerweiß 57. 67. Harz, Nachweis in Druckfarben 259. Harzöl, Nachweis in Druckfarben 260. Harzsäuren zur Fällung basischer Farbstoffe 241. Hautpapiere für keramischen Druck Heine-Zentrifuge 44. Heliochromgelb 166. 237. 238. 246. Helioechtblau 170. 188. 189. 190. 237. 238. 247. 290.\* Helioechtgelb 166. 237. 238. 239. 275. Helioechtrosa 159. 237. 238. Helioechtrot 154. 158. 187. 237. 238. 246. 282.\* Helioechtviolett 172. 239. 247. 292.\* Heliopurpurin 160. 187. 247. 282.\* Heliorot 247. Helioviolett 172. Hexamethyl-p-rosanilin 134. Hoffmanns Violett 121. Holländerweiß, siehe Bleiweiß. Holländisches Verfahren der Bleiweißgewinnung 58. Horadams Echtgrün 180. Holzfarblacke 120. Holzöl in Druckfarben 202. Holzölpräparate 202.

Imedialblau 240. Imedialindon 240. Imedialreinblau 242. Indanthren 137. 171. 275. Indanthrenblau 171. 237. 238. 280.\* Indanthrengelb 137. 156. 239. Indanthrengeldorange 162. 275. Indigo 116. 122. 270.\* Indigoblau 116. 117.

Hydroindigotin, siehe Indigoweiß.

Hydrazingelb 241.

Indigobraun 117.
Indigokarmin 116. 117.
Indigoküpe 117.
Indigo, Prüfung 118.
Indigorot 117.
Indigotin, siehe Indigoblau.
Indigotinsulfosäuren 117.
Indigoweiß 117.
Indischgelb 8. 86. 115. 116. 162. 243.
270.\*
Indischrot 243.
Infusorienerde 202.
Isopurpurin 178

Jakarandabraun 35. Janusblau 240. Janusbordeaux 242. Janusgelb 241. Janusgrün 241. Janusrot 241. Jaune de Rome 83. Jodquecksilber 78. Jodzinnober 78.

Kadmium, siehe Kadmiumgelb. Kadmiumgelb 8. 84. 243. 264.\* Kadmiumkarbonat 85. Kadmiumorange 85. Kadmiumoxalat 85. Kadmiumrot 79. Kadmiumselenid 79. Kaiserblau 94. Kaiserrot, Druckfarbe 153. 156. Kaliumantimontartrat, siehe Brechweinstein. Kallabs Farbenanalysator 228. 230. 231. 233. 237. Kalk als Fällungsmittel für Naphtholgrün 167. —, Nachweis in der Asche von Farblacken 377. Kalzinieren 28. 33. Kalziumchromat 82. Kalziumsalze als Fällungsmittel 140. Kalziumsulfat 30. Kammerbleiweiß 61. Kammerverfahren, deutsches 59. Kaolin 32. 189.

Kaolin, Nachweis in Farblacken 278. Karbolsäure 126. Karbonsäuren 126. Karmin 105. 243. 270.\* Karminlacke 104. Karminsäure 104. Karminzinnober 75. Karmoisinlack 111. 120 Kasslerbraun, Kasselerbraun 34. 35. 264. 266.\* Kasslergrün 96. Kastanienbraun 35. Keramische Farben 269. Kermes, Kermesbeeren 107. Kesselbraun 35. Kieselsäure als Farbträger 138. Kieselsäureverfahren (Ultramarin) 94. Knetmaschinen 195. 196. Knights White, siehe Lithopone. Kobalt, siehe Kobaltblau. Kobaltblau 8. 95. 243. 266.\* Kobaltfarben, keramische 219. Kobaltgelb 86. Kobaltgrün 8. 96. Kobaltpurpur, keramische Farbe 219. Kobaltultramarin 95. Königsblau 94. 95. Körnerbeize 36. Körperfarben, Begriff 4. 5. — aus natürlichen organischen Farbstoffen 102. 260. 269.\* — Teerfarbstoffen 147. 271.\* Kollergänge 19. Kolorimeter von Wolf 236. Kolorimetrisches Verfahren zur Ermittlung der Lichtechtheit von Druckfarben, von Valenta 235. — — — der Deckkraft von Druckfarben, von Valenta 251. Kopierdruckfarben (Kopierfarben) 223. 224. 225. Kopierpulver 225. Korbdesintegratoren 15. Krapp 107. 270.\* Krappfarblacke (Krapprot) 7. 8. 107. 108. 109. 214. 216. 243. 252. Krappkarmin, Druckfarbe 180.

Krappkohle 107.

Kreide 31.

—, spanische, venetianische, siehe Talg.

Kremnitzerweiß, siehe Bleiweiß.

Kremserweiß, siehe Bleiweiß.

Kressylblau 175. 176. 239.

Kressylechtviolett 175. 176.

Kreuzbeeren, -Farblacke 112. 115. 189.

Krimsonlack 243. 270.\*

Kristallmennige 71.

Kristallponceau 283.\*

Kristallviolett 134. 175.

Kugellack 111.

Kugelmühlen 22.

Lacitinrot 160. Lackblau 290.\* Lack, gelber 113. 116. -, grüner 114. —, violetter 175. Lackbordeaux 156. 240. 246. 283.\* Lackgrün 242. Lackechtheit von Körperfarben 6. Lackierfähigkeit von Druckfarben 244. 246. Lackiergrün 97. Lackorange 286.\* Lackponceau 139. 149. Lackpurpur 153. Lackrot 153, 154, 155, 241, 242, 283.\* Lackrot Ciba 160. Lackscharlach 139. Lackviolett 240. 292.\* Lanacylviolett 241. Lapis Lazuli 91. Lasurfarben 4. 5. Laubgrün 175. Lederlacke 188. 189. 190. Legierungen für Bronzefarben 101. Leichtspat 30. Leidenerblau 95. Leinöl in Druckfarben 245. Lenzin 30. Licht, Geschwindigkeit 1. - und Farbe 1. -, Wellenlänge 2. Lichtäther 1.

Lichtbeständigkeit von Körperfarben (siehe auch Lichtechtheit) 7.
Lichtblau 169.
Lichtechtheit diverser Farblacke 238. 239. 240.
— Prüfung auf 234. 235.
Lichtgrün 133. 242.
Litholrotgruppe, Untersuchung von Farbstoffen der 274.
Litholechtgelb 165. 287.\*
Litholechtorange 162. 239.

Litholechtscharlach 151, 152, 154, 159, 239, 283,\*
Litholbordeaux 151, 152, 241, 283,\*

Litholbordeaux 151. 152. 241. 283.\*\* Litholrot 107. 150. 241.

Litholrubin 151. 152.

Lithopone 54. **55.** 56. 255. 262. 277. Lötrohrproben 268.

Löwes Verfahren der Bleiweißgewinnung 64.

Maigrün, Farblacke 188. Mc Arthurs Bleiweißverfahren 64. Mc Dougalls Bleiweißverfahren 64. Maclurin 114. Magdalarot 121.

Magenta 134. 185. 187.

Magnesia, Nachweis in Farblacken

Magnesiaweiß 69. 262.\*

Mahlgänge 23.

Majors Apparat zur Bleiweißgewinnung 60.

Malachitgrün 122. 133. 174. 175. 189. 190. 289.\*

Mandarin (siehe auch Orange) 242. 287.\*

Mangangrün 96.

Manganoxyd in keramischen Farben 220.

Manveïn 121. 125.

Marineblau 169.

Marmorweiß 31.

Marron 174. 187. 188.

Martins Verfahren der Bleiweißgewinnung 64.

Maschinen zur Zerkleinerung der Rohmaterialien 13—28.

Massikot 72. 264.\*

Mattdruckfarben 202.

Mehl, Maschinen zur Herstellung von

Mennige 71. 72. 73\*. 255. 262.\*

Merciers Muffelofen 72.

Merkantilfarben 201.

Metachromatyppapier für keramischen Druck 222.

m-Nitro-p-Toluidin 159.

Metatonfarben 210.

Metallüsterfarben 213.

Metallweiß 67.

Metanilgelb 128. 162. 242. 287.\*

Methylanilin 125.

Methylblau 134.

Methylenblau 122. **135**. 183. 189. 190. 240. 290.\*

Methylengrün 175.

Methylgrün 121.

Methylviolett 121. **134**. 141. 171. 175. 212. 242 247. 292.\*

Mikadogelb 162. 165. 239.

Mikadogoldgelb 240.

Mild-Prozeß der Bleiweißgewinnung 62.

Miloriblau 87. 89. 215.

Milorigrün 99.

Mineralblau 87. 89.

Mineralfarben 10. 11. 12. 39. 260.\*

Mineralgrün 97.

Mineralöl, Nachweis in Druckfarben 259. 260.

Mineralorange 71.

Mineralrot 111.

Mineralweiß 57.

Minium, siehe Mennige.

Mischfarben 4. 10.

— für keramische Zwecke 221.

Mischlacke 145. 185. 187.

Mischmaschinen 194.

Mischweiß 69. 202. 210. 215. 262.\*

Mischverfahren 250.

Mitisgrün 97.

Mohr, siehe Zinnober.

Monoazofarbstoffe 128. 130.

Moosgrüne, Farblacke 188. 190. Mordantfarben 215. Morellensalz 71.

Morin 114.

Morus tinctoria 114.

Münchener Lacke 106. 120

Mussivgold 102.

Nachtblau 133. Nachtgrün 113. 188. 214. Naphthalin 122. 123. Naphthalinsulfosäuren 125. Naphthaminblau 240. Naphtholazofarbstoffe 129. Naphthole 126. Naphtholgelb 116. 127. 162. 189. 190. 230. 240. 287.\* Naphtholgrün 133. 167. 189. 239. 240. 247. 289.\* Naphtholsulfosäuren 126. 130. Naphthylamin 125. Naphthylaminsulfosäuren 126. Naßmühlen 21. Natriumaluminat als Fällungsmittel Natriumazetat als Fixiermittel 141. Natriumphosphat als Fällungsmittel Verhalten Natürliche Farbstoffe, gegen Reagenzien 269. Neapelgelb 8. 83. 215. 243. 264.\* Neapelgrün 100. Neapelrot 33. Neptungrün 242. 288. Neufuchsin 174. 187. 247. 283.\* Neugrün 97. Neumetaminblau 239. Neumethylenblau 135. 175. 242. 291.\* Neurot 111. Neuwiedergrün 97. Nicaraguaholz, siehe Rotholz. Nicholsons Blau 121. Nigrosin, Fettfarbe 192. Nilblau **135**. 240. Nitranilin 182. 183. 184. 185.

Nitranilinrotgruppe, Reaktion

Farbstoffe 274.

Nitrobenzaldehyd 117.

Nitroalizarin 136.

Nitrobenzol 124.

Nitrofarbstoffe 127. 138.
Nitronaphthaline 124.
Nitronaphtholsulfosäuren 133.
Nitrophenetidin 182. 183.
Nitrosofarbstoffe 133.
Nitrotoluidine 182. 183.
Nitrotoluidine 184. 183.
Nitrotoluidine 124.
Nitroverbindungen, aromatische 124.
Nitrovylole 124.
Noir Vidal 122.
Nopalpflanze 104.
Normalfarben 8. 11.
Normalgelb 163. 164. 240. 287.\*
Nußholzbeize 36.
Nutschvorrichtung 42.

Oberflächenfarben 5. Ocker 8. 32. 38. 215. 264. —, grüner 100. Ölblau 87. Ölbleiweiß 255. Ölechtheit von Farblacken 245.\* 246. 247. Ölzinkweiß 255. Olivlacke 188. 189. Opalblau 169. 291.\* Orange 160. 161. 247. 287.\* Orangefettfarbe 192. Orangemennige, siehe Mennige. Organische Farben 10. 102. Orientblau 94. 214. Orlean 115. Orrs White, siehe Lithopone. Oxaminblau 242. Oxaminkupferblau 241. Oxazine 135. Oxydgelb, siehe Ocker. Oxynaphtholsäurefarbstoffe, Untersuchung 274. Ozon, Wirkung auf Farben 242. Ozouf-Apparat zur Bleiweißgewinnung 63.

Papageigrüne 189.
Papiergelb 166. 247. 288.\*
Paranitranilinrot 183. 184. 185. 241. 246. 283.\*
Paratoner 153.

Pariserblau 87. 89. Parisergrün 97.

Pariserweiß 31.

Partheils Verfahren zur Prüfung von Mennige 73.

Patent-Zinc white, siehe Lithopone. Patentblau 133. 144. 169. 290.\*

Patentgrün 97.

Patentrot 74.

Patentzinnober 75.

Pattisons Bleiweiß 68.

Pelzigwerden von Druckfarben 201. Pentachloräthan, Perchloräthan 258.

Perlweiß 31.

Permanentgelb 166. Permanentgrün 99.

Permanentorange 158. 161. 242. 246.

Permanentrot 151. 157. 158. 239. 240. 246. 283.\*

Permanentweiß, siehe auch Barytweiß 46. 47. 48.\* 255. 262.\*

Pernambukholz, siehe Rotholz.

—, gelbes, siehe Gelbholz.

Persischrot 74.

Petroleum in Druckfarben 203. 209.

Pfaublau 175.

Pfeifenton, siehe Kaolin.

Pflanzenfarben, blaue 116.

Phänomenrot, Druckfarbe 153.

Phenole 126.

Phloxin 134. 173. 242. 283.\*

Phthaleïne 121. 134.

Phthalsäure 126.

Phönixrot, Druckfarbe 153.

Physikalische Prüfung von Druckfarben 226.

Pigment, siehe Körperfarbe.

—, Feinheit der Verteilung in Druckfarben 226.

Pigmente, Ausgiebigkeit, Deckvermögen 226.

--, Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur 226.

-, Sprit- und Ölechtheit 5. 226.

-, technisch reine 5.

-, Verhalten gegen feuchte, ozonhaltige Luft 234. Pigmente, Verdruckbarkeit, Trockenvermögen 226.

-, Wärmebeständigkeit 226.

-, Wasserechtheit 226.

Pigmentbordeaux 153. 154. 284.\*

Pigmentchlorin 163. 241. 288.\*

Pigmentchromgelb 13. 163. 240. 246. 288.\*

Pigmentechtgelb 133. 163. 237. 239. 288.\*

Pigmentechtrot 153. 154. 159. 239.

—, Base HL 159.

Pigmentfarbstoffe 129. 275.

Pigmentorange 161. 288.\*

Pigmentpurpur 153. 154. 284.\* Pigmentrot 153. 154. 241. 284.\*

Pigmentrubin 157. 242.

Pigmentscharlach 153. 155. 237. 239. 246. 284.\*

Pigmentscharlachgruppe, Untersuchung der Farbstoffe 274.

Pignolbordeaux 242.

Pignolrot 242.

Pikrinsäure 127.

Piuri 115.

Plakatfarben 201. 202.

Pochwerke 14.

Poliermühlen 101.

Ponceau 129. 148. 149. 185. 242. 247. 284.\*

Porzellanerde, siehe Kaolin.

Pressen der feuchten Farben 45.

Preußischblau, siehe Berlinerblau.

Primazinorange 161. 240. 288.\*

Pseudopurpurin 108.

Puderfarben 216.

- für keramische Zwecke 222.

Pulverfuchsin 242.

Purée 115.

Purpur madder 243.

Purpurin 108. 109. 136. 240.

Purpurinkarbonsäure 108.

Pyranthren 162.

Pyrazingelb 166.

Pyrazolonring 132.

Pyrazolonfarbstoffe 132. 275.\*

Pyroninfarbstoffe 134. 242.

Valenta, Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. III. Bd.

Quercus digitata 112.

- nigra 112.

— tinctoria 112.

— trifida 112.

Quecksilbersulfid 75.

Querzetin 113.

Querzitrin 113.

Querzitron 112. 113. 118. 189. 270.\*

Querzitronextrakt 115.

Querzitronmischlacke 189. 190.

Querzitronrinde 112.

Radialgelb 164. 288.\*

Rauschgelb, siehe Realgar.

Realgar 87. 264.\*

Red lead, siehe Mennige.

Rehbraun 38.

Reiben von Druckfarben 196.

Reinblau 169. 240. 291.\*

Resedagrün, Mischlacke 188. 190.

Resorzin 126.

Resorzinfarbstoffe bezw. Farblacke

138. 146.

Resorzingelb 129.

Resorzinphthaleïn 134.

Rhamnetin 112.

Rhissanfarben 191.

Rhodamin, Base 212.

Rhodamine 134. 141. 175. 242. 247.

284.\*

Rhodulinrot 284.

Rinmannsgrün 96.

Rötelblau 87.

Rosanilin 121. 134.

Rose bengale 134. 173. 285.\*

Rosenstielgrün 96.

Rosindulin 242.

Rote Körperfarben aus sauren Teer-

farbstoffen 147.

— Tier- und Pflanzenfarben 103.

Rotholz 110. 270.\*

Rotocker 8.

Rouge 70. 89. 111.

Rubia tinctorum 107.

Rubin 134. 175. 187. 285.\*

—, Fettfarbe 192.

Ruß als Substrat f. Teerfarbstoffe 144.

Russischgrün 99.

Sächsischblau 89.

Säurealizarinblau 176. 179. 180. 240.

Säurebraun 128.

Säurefarbstoffe 138.

Säuregrün 133. 167. 187. 189. 242.

247. 288.\*

Säureviolett 134. 171. 242. 247. 292.\*

Safranine 135. 175. 187. 188. 241.

242. 247. 285.\*

Salizylsäure 83.

Sammetbraun 35.

Sapanholz, siehe Rotholz.

Satinfarben 218.

Satinober 33.

Satinweiß 70. 262.\*

Saturnrot, siehe Mennige.

Scarlet 78.

Scharlach 149. 241. 242. 285.\*

Scharlachrot 78.

Scharlachzinnober, siehe Zinnober

Scheckfarben 214.

Scheeles Grün 97. 264.\*

Schieferweiß 57. 58.

Schlämmapparate 26.

Schlämmen 24.

Schlammocker 38.

Schlammweiß, siehe Zinkweiß.

Schlagkreuzmühlen 17.

Schlagstiftmühlen 18.

Schleudermühlen 16.

Schmieröl in Druckfarben 209. 259.\*

Schminkweiß 68.

Schneeweiß, siehe Zinkweiß.

Schraubenmühlen 15.

Schrot, Maschinen zur Herstellung

von 14.

Schüttgelb 112. 113.

Schwärzen als Substrat für Teer-

farblacke 144.

Schwefelarsen, siehe Realgar.

Schwefelfarbstoffe 122.

Schweinfurtergrün 97. 243. 264.\*

Schwerspat, siehe auch Barytweiß,

Baryt 29. 255. 262.\*

Seidengelb 241.

Seidengrün 99. 114. 266.\*

Sichtmaschinen 24.

Sideringelb 83. Siena, Terra di 34. 35. 243. Sightingfarbe 250. Siriusgelb 144. 288.\* Sitaraechtrot 159. Smalte 95. Smaragdgrün 175. Sodaverfahren (Ultramarinfabrikation) 91. 93. Solferino 134. Solidgrün, Mischlack 189. Solidrot, Druckfarbe 159. Spanische Kreide, siehe Talk. Spardeckel für Farbbüchsen 206. Spektrum 2. Spektroskop 3.

-, Prüfung 244.Stahlblau, siehe auch Berlinerblau 87. 89.

Spritechtheit 6. 226. 246. 247.

Stampfwerke 14.
Standardfarbe 250.
Staubfarben 216.
Steigmühlen 101.
Steinbrecher 13.
Steinmühlen 21.
Stein lein scher Schlämmapparat

26. Steinbühlergelb 82.

Steinkohlenteer 120. 122. Stil de grain 113.

Streublau, siehe Smalte. Storch-Liebermannsche Reak-

tion 259. Strontiumchromat 82.

Sublimiertes Bleiweiß 67.
Substratfarben 10.
Substrate 103. 142. 276.\*
Sudanfarben 192. 212.
Sulfanilsäureazoresorzin 129.
Sulfazine 135.
Sulfongelb 166.

Sulfonierung (Sulfurierung) 125. Sulfonsäureblau 242.

Sulfopone 57. Sulfosäuren 125. Surrogate 10. Tannin 141.
Tanninfällung von Farbstoffen 175.
Tartrazin 133. 162. 241.
Teer, siehe Steinkohlenteer.

Teerfarben 120. 127. 139.

Teerfarben, Zwischenprodukte 122. Teerfarblacke 140. 144. 269.\* 273.\* 276.\*

Tellermaschinen 198. Teigfarben 201.

Talk (Talkum) 32.

Terra di Siena 34. 35. 215.

Terra ombre, siehe Terra di Siena.

Terra Pozzuoli 33.

-- rossa 33.

Tetrabromdichlorfluoreszeïn 134.

Tetrajodfluoreszeïn 134. Tetrajodfluoreszeïn 134. Tetramethylthionin 135.

Tetraoxyanthrachinon 136.

Thenards Apparat zur Bleigewinnung 63.

Thenards Blau 95.

Thiazine 135.

Tiefblau, Fettfarbe 192.

Tiefschwarz, Fettfarbe 192. Thioflavin 175. 288\*.

Thioindigorot 245.

Thiokatechin 122.

Tirolergrün 38.

Toluidin 125.

—, Base 182.

Toluol 122. 123.

Ton, weißer 32.

Tondruckfarben 201. 210.

Tonerde, Nachweis in Farblacken 278.

Tonerdehydrat als Substrat 142.

— — Fällungsverfahren 148.

— — Farbe 69.

Tonerdehydratpasta, Darstellung 142. 143.

Tonerdesulfat - Sodaverfahren zur Fällung von Farbstoffen 148.

Tonerdesulfat-Kalkverfahren zur Fällung von Farbstoffen 148.

Tonerdenatron als Fällungsmittel 141. Tonerdephosphat als Substrat 148.

20\*

Veronesererde 38.

Transparentweiß 69. 202. Transparin 69. Trichloräthylen 258. Trimethyldi - p - amidotriphenylkarbi-Triphenylkarbinol 133. Triphenylmethan 133. . Triphenylmethanfarbstoffe 133. Triphenylrosanilin 134. Triphenylrosanilinsulfosäuren 134. Trioxyanthrachinon 136. Trockenanlagen für Farben 46. Trocknen der Druckfarben am Papier Tropäolin, siehe Resorzingelb. Tuchrot 247. Tuskalinorange 161. 162. 239. 240. Türkisblau 175. 242. 247. Türkisgrün 97

Ultramarin 52. 69. 91. 94.\* 243. 266.\*

—, säurefestes 94.

Ultramaringelb 82.

Ultramaringrün 92.

Ultramarinmutter 93.

Umbra (Umbraun) 35. 266.\*

Undulationstheorie 1.

Untergrundfarben für Bronzedruck 215.

Untersuchung des Bindemittels von Druckfarben 258.

— von Druckfarben 226.

— —, chemische 258.

Uraniablau 241.

Uranfarben, keramische 220.

Vandykbraun 34. 243.\*
Valentas kolorimetrische Verfahren zur Bestimmung von Deckkraft und Färbevermögen 256.
Verfahren zur Prüfung der Lichtechtheit von Druckfarben 235.
Venetianerrot 33. 243.\*
Venetianische Kreide, siehe Talk.
Venetianisches Weiß, siehe Bleiweiß.

Vermillon 74. -, amerikanisches, siehe Chromrot. Vermillonettes 77. 173. Vert Paul Veronese 97. Verbenalack 159. Verschnittfarben 10. Versatz für keramische Farben 219. Vesuvin Base 212. Viktoriablau 174. 190. 212. 242. 247. Viktoriagrün 99. 133. Viktoriarot, Druckfarbe 155. -, siehe Chromrot. Violettlack 171. 175. Violettfettfarbe 192. Viridingrün 167. 189. Viridinlacke 187. 188. Vitriolocker 38. Vordruckfarben 215.

Wärmebeständigkeit Farben von 248.\* Walkererde, siehe Ton. Walkgelb 241. Walzenfarbreibmaschinen 199. 210. Walzenmühlen 15. Walzwerke 15. Wasserblau 134. 169. 240. Wasserechtheit von Druckfarben 6. 226. 244.\* 246. 247. Wau 115. Weißteig 89. White lead, siehe Bleiweiß. Wienergrün 97. Wienerlack III. 120. Wienerrot 14. 111. Wienerweiß 31. Wismutweiß 68. Wolframbronzen 102. Wolframsäure 69. Wolframweiß 68. Wolfs Kolorimeter 236. Wollblau 169. 291.\* Wollstaubfarben 217.

Würzburgerweiß 97.

Xanthorhamnin 112. Xylenblau 169. Xylidine 125. Xylole 122. 123. 125.

Zelluloid, Farben für den Druck auf 213.
Zentrifugen 43.
Zentrifugalsichtmaschine 24.
Zerkleinerung der Rohmaterialien 12.
Zinkblumen, siehe Zinkweiß.
Zinkforben, weiße 48.

Zinkfarben, weiße 48. Zinkgelb 83. 264.\* Zinkgrau 52. Zinkgrün, siehe auch Kobaltgrün S3. 266.\*

Zinkoxyd, siehe Zinkweiß.

Zinksulfid 48. 54.

Zinkweiß 8. 48. 52. 53. 144. 191. 210. 216. 262.\*

Zinchlorid als Fällungsmittel 140. 141.

Zinnchlorür als Reagens 273.

Zinnober 8. 69 74. 76. 78.\* 214. 216. 252. 262.\*

Zinnoberersatz 77. 173.

Zinnoberersatz 77. 173.
Zinnoberimitation, kombinierte 187.
Zinnsäure, Salze der — als Fällungsmittel 141.
Zitronengelb, Fettfarbe 192.

### Druckfehlerverzeichnis.

- Seite 57, 3. Absatz, 5. Zeile soll es heißen: Zinkoxychlorid statt Zink-chlorid.
- Seite 74, 6. Zeile von oben soll es heißen:  $Pb_2(OH)_2$  . . . statt  $Pb_2(OH)$  . . .
- Seite 97, 3. Absatz, 3. Zeile soll es heißen:  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu_3(AsO_3)_2$  statt . . . .  $3Cu(AsO_2)_2$ .
- Seite 137, 2. Absatz, 3. Zeile soll es heißen: vorm. statt von.
- Seite 179, 13. Zeile von oben soll es heißen: 2 kg statt 2 ".
- Seite 240, 1. Zeile soll es heißen: Cibanonorange statt Cibaorange.

